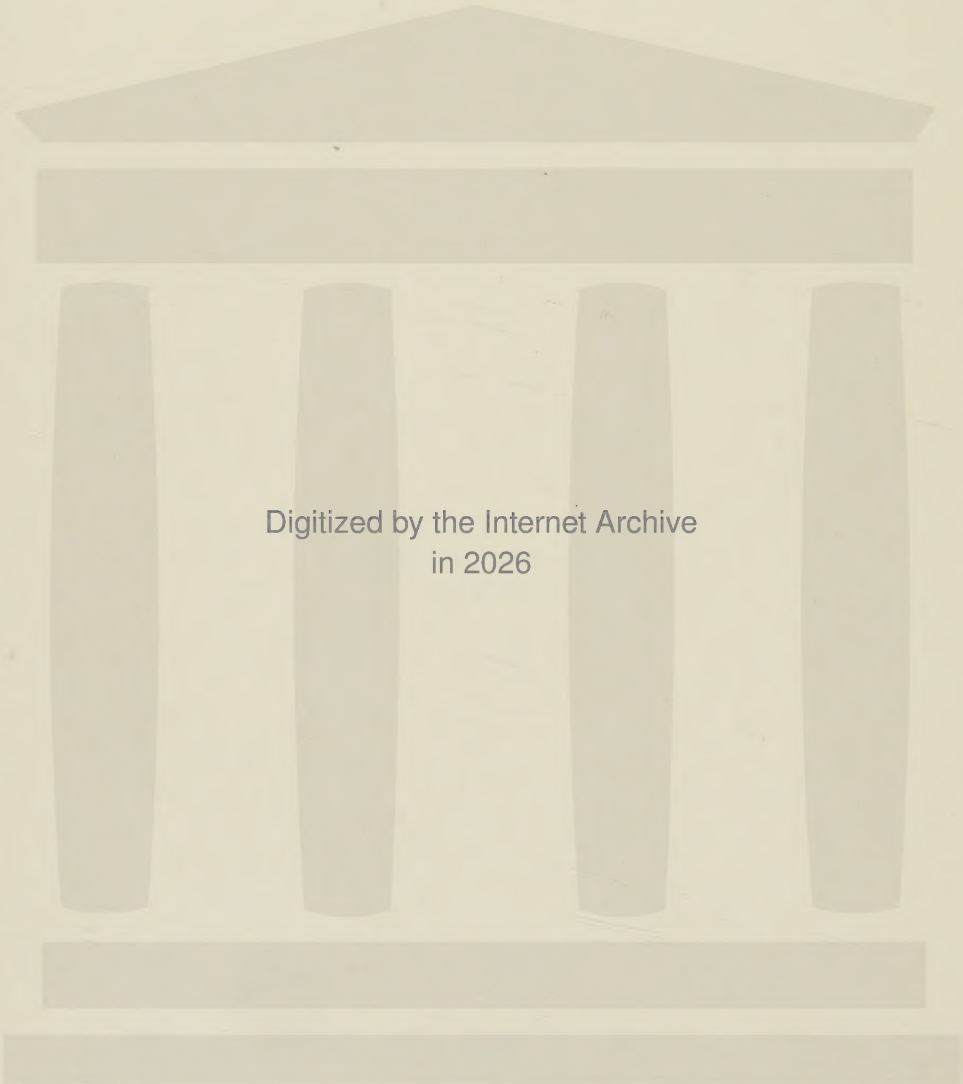


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/colloid-and-polymer-science_july-september-1944_108

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH BUDAPEST · L. EBERT WIEN · G. F. HÜTTIG PRAG · E. MANEGOLD DRESDEN · G. SCHEIBE MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · F. HORST MÜLLER LEIPZIG · W. SCHEELE WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: R. E. LIESEGANG, FRANKFURT; PATENTTEIL: J. REITSTÖTTER, BERLIN

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

PERIODICAL

BAND 108

(Juli—September 1944)

Mit 202 Figuren im Text und auf 8 Tafeln

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1944

D
4549
K92

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH BUDAPEST · **L. EBERT** WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

BAND 108

(Juli — September 1944)

Mit 202 Figuren im Text und auf 8 Tafeln

DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1944

INHALTS-VERZEICHNIS

Heft 1 (Juli 1944)

Aus der Süddeutschen Zellwolle A.-G., Kelheim a. d. Donau

Löbering, J. (Kelheim a. d. Donau), Die Kriegsaufgaben der Kunstfaserforschung 1

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.G., Farbenfabrik Wolfen, Krs. Bitterfeld.

Lehmann, E. (Wolfen), Neue Reaktionen der tierischen Faser (mit 24 Abb., davon 23 Abb. auf 3 doppelseitigen Tafeln) 6

Aus dem Forschungslaboratorium der Elektrochemischen Werke München A. G., Höllriegelskreuth.

Klenk, E. (Höllriegelskreuth), Über Faserschädigungen beim Bleichen 10

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Erbring, H. (München), Weitere Untersuchungen über den Lösungszustand der Zellulose (mit 5 Abb.). 16

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie, Darmstadt (Leiter: Prof. Dr.-Ing. G. Jayme).

Jayme, G., und J. Wellm (Darmstadt), Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades. II. Ausdehnung der Messungen auf hochviskose Zellulosen und ungebleichte Zellstoffe. 14. Mitteilung (mit 3 Abb.) . . 20

Aus dem Institut für Experimentalphysik der königl. ungar. Horthy-Miklos-Universität, Szeged/Ungarn.

Fröhlich, P., und H. Mischung (Szeged, Ungarn), Über die Gelatine-Farbstoff-phosphore. (Zusammenfassender Bericht) 30

Aus der Chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt in Celle und den Forschungslaboratorien der Dr. K. Herberts u. Co., Wuppertal-Barmen (Leiter: Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele).

Scheele, W., M. Alfeis und I. Friedrich, Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser. III. Mitteilung: Die Rheometrie als Methode zur Erkennung der Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln (mit 8 Abb.) 44

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 58
III. Kolloidforschung 59
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 59
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 59
VI. Biochemie und Medizin 59
VII. Technische Kolloidforschung 61

Bücherbesprechungen:

Fresenius, R., und A. Gehring, Einführung in die qualitative chemische Analyse. 2., verbesserte Aufl. 64
Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. 4., verbesserte Auflage 64
Bartels, J., Geophysik 64

Berichtigung 64

Heft 2/3 (August/September 1944)

Zur Einführung 65

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Müller, F. H. (Leipzig), Die Assoziationstypen bei Hochpolymeren und ihre Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften (mit 9 Abb.) 66

676215
QD54
K92
V.108

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld.

Matthes, A. (Dessau), Zur Theorie des Quellungsvorganges an Gelen. Die Gelstruktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose, II (mit 13 Abb.) 79

Aus dem Institut für Textilchemie in Mülhausen/Elsaß.

Elöd, E., und H. Zahn, Über die Einwirkung von Formamid auf Keratine. Ein Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion (mit 6 Abb.) 94

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr. W. Schramek).

Wannow, H. A. (Dresden) und Charlotte Feickert, Über die Kettenlängenverteilung der luft- und chemischgereiften Alkalizellulosen (mit 7 Abb.). 103

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).

Lauer, K., R. Hansen und E. Franke (Breslau), Zur Kenntnis der Vorreife von Alkali-Zellulosen (mit 2 Abb.) 113

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A.G. Kelheim/Donau.

Jung, K. Ph. (Kelheim/Donau), Beitrag zur Reaktionsweise der Na-Cell-I mit Schwefelkohlenstoff (mit 4 Abb.). . . 120

Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

Lieser, Th., und M. Haedicke (Halle a. d. S.), Zur Kenntnis der Kohlenhydrate, XVI. Die übermolekulare Konstitution der Zellulose, IV (mit 8 Abb.) 125

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Werk Zehlendorf.

Marschall, A., und H. Stauch (Berlin-Zehlendorf), Beitrag zur Chemie der Zellulose (mit 6 Abb. auf 1 Tafel) . . 131

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A. G. im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Lenzing-Agerzell, Oberdonau.

Kleinert, Th., G. Hingst und Ingeborg Simmler (Lenzing-Agerzell, Oberdonau), Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen. I. Mitteilung: Über Zusammenhänge von Eigenschaften von Holzzellstoffen und deren Verhalten in der Viskoseherstellung (mit 3 Abb. auf 1 Tafel) 137

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A. G. im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Lenzing-Agerzell, Oberdonau.

Kleinert, Th., G. Hingst und V. Mössmer (Lenzing-Agerzell, Oberdonau), Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen. II. Mitteilung: Über Aufbau und Heterogenitäten nativer Zellulosefasern (mit 4 Abb.) 144

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Erbring, H. (München), Couette-Messungen an Viskosen (mit 3 Abb.) 152

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Prag.

Brass, K., und W. Schreier (Prag), Veränderungen der Baumwollzellulose durch Färbevorgänge 155

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Schramm, G. (München), Über periodische Fällungen in nativen und regenerierten Zellulosefasern (mit 4 Abb.) 166

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Kratky, O., und A. Sekora (Prag), Über den „Kautschukeffekt" bei Hydratzellulose (mit 6 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 169

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

Hermans, P. H. (Utrecht), Über die Naßfestigkeit regenerierter Zellulosefasern (mit 2 Abb.) 177

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

Hermans, P. H. (Utrecht), Beitrag zur Frage des Zusammenhanges zwischen Knickbruchfestigkeit und Spiralstruktur bei Zellulosefasern 180

Aus der Zellulose-Forschungszentrale Peschelmühle der Westfälischen Zellstoff AG. Arnsberg im Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.

Dolmetsch, H. (Peschelmühle, Sa.), Über den Feinbau der Holzfaser (mit 29 Abb. im Text und auf 2 doppelseitigen Tafeln) 183

Aus dem Institut für röntgenologische Roh- und Werkstoffforschung, Leipzig (Dir.: Prof. Dr. Ernst Schiebold).

Günther, F. (Leipzig), Abmessungen und Raumgruppe des Elementarkörpers der

monomeren ε-Aminokapronsäure (mit 3 Abb.) 192

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin.

Ardenne, M. v. (Berlin), Über ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung (mit 20 Abb.) 195

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, E. V., Arbeitskreis im NSBDT, Frankfurt a. M.

Freytag, H. (Frankfurt a. M.), Gestalt und Gestaltswandel von Stoffen im glasigen Zustand mit besonderer Berücksichtigung des Glasfadens. Versuch eines Entwurfs einer Gestaltshypothese der Gläser (mit 2 Abb.) 208

Aus dem Lehrstuhl für Faserstoffkunde an der Technischen Hochschule Dresden (Inhaber: Prof. Dr.-Ing. P.-A. Koch).

Koch, P.-A. (Dresden), Textile Glasfäden (mit 7 Abb.) 225

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes (Schwarza/Saale), dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig und dem Institut für röntgenologische Roh- und Werkstoffprüfung Leipzig.

Franz, E., F. H. Müller und E. Schiebold, Einiges über Ordnungszustände und molekularen Feinbau bei Fasern, insbesondere bei natürlichen Zellulosefasern (mit 13 Abb.) 233

Aus dem Versuchs- und Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule Dresden, 4. Abteilung für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung Leipzig (Vorstand Prof. Dr. E. Schiebold) und dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseideringes G. m. b. H., Schwarza/Saale (Leitung Dr. E. Franz).

Schiebold, E. (Leipzig), Beitrag zur Struktur der Zellulose (mit 11 Abb.) . . . 248

Referate:

I. Grenzschichtforschung 265
II. Film- und Fadenforschung 265
III. Kolloidforschung 268
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 269
VI. Biochemie und Medizin 269
VII. Technische Kolloidforschung 270

Bücherbesprechungen:

Houwink, R., Grundriß der Kunststofftechnologie . 272
Kuhn, A., Kolloidchemisches Taschenbuch. 2. Auflage 272
Pabst, Fr., und R. Vieweg, Kunststoffe. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch an technischen Lehranstalten. 2., verb. und ergänzte Aufl. 272

Anmerkung zu dem Beitrag von M. v. Ardenne, Berlin, „Über ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung".

Aus dem Firmenbereich der beiden anderen an der Entwicklung des Übermikroskopes maßgebend beteiligten Laboratorien sind in den letzten Jahren zahlreiche Aufsätze zur Geschichte des Übermikroskopes veröffentlicht worden. Der Verfasser als dritte Entwicklungsstelle bittet, die hier gegebene Zusammenstellung nicht als weiteren in dieser Richtung liegenden Beitrag zu werten, sondern als Unterlage zur bisher noch kaum behandelten neueren Geschichte dieses Instrumentes, in deren Ablauf das Auflösungsvermögen von 10 mμ auf jetzt fast 1 mμ gesteigert worden ist.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

108. Band | Juli 1944 | Heft 1

Aus der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim a. d. Donau.

Die Kriegsaufgaben der Kunstfaserforschung.*)

Von J. Löbering (Kelheim a. d. Donau). (Eingegangen am 25. Juni 1944)

Heute, da das neue Kunstfaserforschungsinstitut der Technischen Hochschule München sich erstmals durch Veranstaltung einer Tagung an einen größeren Kreis von Wissenschaftlern und Industriemännern wendet, wird es erlaubt sein, sich nochmals die Gedankengänge zu vergegenwärtigen, die uns zur Planung und schließlich auch bei der Gründung bewegten.

Schon einige Jahre vor dem Kriege wurden regionale Werke ins Leben gerufen, die die Aufgabe erhielten, künstliche Fasern nach dem Viskoseverfahren zu produzieren. Die Erfahrungen einer in dieser Zeit noch verhältnismäßig kleinen Faserstoff-Industrie wurden hierzu herangezogen. Nach sehr kurzer Bauzeit kamen diese Werke noch vor dem Kriege in Betrieb. Während des Krieges wurden weitere errichtet, und heute werden insgesamt über 350000 t künstliche Fasern im Jahre hergestellt. Danach könnte vielleicht gesagt werden, daß eine Forschung — zumal eine „Grundlagenforschung" — im Moment nicht mehr notwendig sei und daß die vielen hier beschäftigten Arbeitskräfte anderweitig erfaßt werden könnten. Daß diese Meinung falsch ist und daß im Gegensatz hierzu auch heute sehr wichtige Probleme besonders auf dem Gebiete der Viskose vorliegen, deren Lösung für unsere Kriegswirtschaft von ausschlaggebender Bedeutung ist, werden Sie auf Grund meiner Ausführungen erkennen.

Es könnte aber weiterhin gesagt werden, daß diese Forschungsarbeiten wohl am besten von der Industrie selbst, also in den einzelnen Werken, durchgeführt werden müßten, da ja dort die Probleme am klarsten erkannt und deshalb auch am folgerichtigsten bearbeitet werden könnten; eine rein wissenschaftliche Grundlagenforschung zu betreiben sei also wohl danach nicht vertretbar. Auch hierauf ist die Antwort schon längst erteilt, und ich möchte — wie schon bei anderen Gelegenheiten — auf einen Ausspruch Boschs hinweisen: „Um ein industrielles Problem zu lösen, ist die beste Wissenschaft gerade gut genug." Das gilt für die Kunstfaserforschung in ganz besonderem Maße. Mit der überaus raschen Entwicklung unseres Industriezweiges konnte leider die rein erkenntnismäßige Forschung in mancher Hinsicht nicht Schritt halten, und so war es möglich, daß der Ideen- und Aufgabenkreis der Hochschulforschung nicht mit den Erfordernissen der Industrie im Einklang stand. Wenn man sich heute über den Aufbau der Zellulose im festen Zustand, dem Mechanismus ihrer Reaktion zum Xanthogenat und dessen Auflösung noch nicht völlig im klaren ist, wenn man sich noch über den sogenannten „Lösungszustand" streitet, während täglich tausende von Kubikmetern Viskoselösungen versponnen werden, so scheint die wissenschaftliche Forschung noch manches nachzuholen zu haben. Die Feststellung dieser Tatsachen soll kein Tadel sein, sondern vielmehr zum Schluß zwingen, daß der Konnex zwischen Hochschule und Industrie gefehlt hat. Besonders aber ist zu überlegen, ob die Praktiker vielleicht doch nicht immer in der Lage waren, die Probleme einwandfrei zu erkennen und sie den Forschern mitzuteilen.

Die Gründung des neuen Institutes sollte mit dazu beitragen, diese Lücke zu schließen. Seine Pflicht ist es also, in regsten Gedankenaustausch mit den Kreisen der Industrie zu kommen, um dann aus diesem heraus die Aufgaben zu finden, durch deren Lösung der Industrie neue Wege für ihre Weiterentwicklung gewiesen werden. Denn Erfindungen können nicht befohlen werden, Forschung kann auch nicht in dem Maße wie etwa eine industrielle Produktion gelenkt werden. Wohl aber kann sie durch ein Höchstmaß von Offenheit bei Aussprachen auf Tagungen angeregt werden. So ergibt sich die Notwendigkeit, wissenschaftliche Hochschulinstitute für das gesamte Gebiet der künstlichen Fasern zu errichten. Diese aber sollen sich in Selbstverantwortung ihre Aufgaben stellen, wie sie sich aus dem engen Konnex mit der Industrie ergeben.

Als derzeit wichtigste Probleme, deren Lösung für die Kriegswirtschaft von Bedeutung ist, möchte ich folgende aufzählen:

1. Zellstoffprobleme,
2. Rohstoffprobleme,
3. Chemikalienprobleme.

Die Fragen nach den Eigenschaften der Fasern

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitstagung des Instituts für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München am 24. 3. 1944.

und deren fortlaufende Verbesserung zur Erhöhung der Gebrauchstüchtigkeit seien absichtlich nicht aufgezählt, weil es selbstverständlich ist, daß die Forschung sich mit diesen Dingen auseinanderzusetzen hat, wenn sie sich mit einem der drei Probleme beschäftigt. Die beiden ersten Punkte gehören zusammen, die Rohstofforschung ist erst im Laufe der Entwicklung unseres Industriezweiges von Bedeutung geworden und löst manche Fragestellung der früheren Zellstoffprobleme ab. Die Frage des Chemikalieneinsatzes wird immer größere Bedeutung erlangen. Die deutsche Industrie ist Treuhänder der chemischen Roh- und Zwischenprodukte, jede Verschwendung ist ein Vergehen am Volksgut, jede Einsparung kann zur entscheidendsten Hilfe für die Rüstungsproduktion werden. In welcher Weise aber diese praktischen Erfordernisse mit rein wissenschaftlichen Fragen im Zusammenhang stehen, soll im folgenden erörtert werden.

Zellstoffprobleme.

Als die Kunstfaserindustrie noch in ihren Anfängen steckte, war es selbstverständlich, daß das Ausgangsprodukt Zellulose aus der Zellstoffindustrie beschafft wurde. (Die Verwendung von Linters usw. in der Kunstseideindustrie soll hier nicht mit zur Debatte stehen.) Die Zellstofflieferanten aber hatten ihre eigenen Anschauungen über die Güte ihres Produktes und beurteilten es meist auf Grund ihrer Erfahrungen aus der Weiterverarbeitung zu Papier. Es ist aber verständlich, daß die Anforderungen ganz andere sein müssen, wenn man zu einem chemischen Lösungs- und Wiederausfällungsprozeß schreiten muß, als dann, wenn die Zellulose infolge ihrer Struktur zur Herstellung von Papier herangezogen wird.

Das Problem bestand daher in der ersten Zeit vor allem darin, daß die Kunstfaserhersteller ihren Zelluloselieferanten präzise Anforderungen hinsichtlich der Güte des zu liefernden Produktes stellen konnten. Noch bis heute besitzen wir leider keine einwandfreien Kriterien für die Brauchbarkeit eines Zellstoffes in der Kunstfaserindustrie.

Es hat keinen Sinn zu erörtern, wer hieran die Schuld trägt: Die Zellulose- oder die Kunstfaserindustrie. Beide haben wohl nicht den Weg zueinander gefunden; erstere, weil sie zu streng an den in der Papierindustrie althergebrachten Anschauungen festhielten, die anderen, weil sie keine Angaben über die Reaktionsweise der Zellulose mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff machen konnten. Wenn man die bisher auf diesem Gebiet geleisteten Arbeiten überblickt, so erkennt man, daß sie sich zunächst auf rein analytischem Gebiet bewegen. Es handelt sich hier um die Bestimmung der α-Zellulose, um die Präzisierung des Begriffs α-Zellulose und die Unterscheidung von anderen (β- und γ-)Zellulosen; wobei man noch gar nicht einmal weiß, ob die α-Zellulose irgendwelche besonderen Eigenschaften besitzt, die sich auf die Reaktionsweise mit NaOH und CS_2 auswirken.

Weiterhin findet man Arbeiten über die Bestimmung des Polymerisationsgrades oder gar der Kettenlängenverteilung, ohne daß Aussagen darüber gemacht werden können, ob die Länge der Zellulosekette, geschweige denn die Verteilung dieser Kettenlängen, für ihre Reaktionsweise von Bedeutung ist.

Es werden ferner auch Bestimmungsmethoden für die Begleitsubstanzen der Zellulose ausgearbeitet, wobei es wiederum nicht gelungen ist, diese in dem Zustand zu isolieren, wie sie in der Natur vorkommen und sie daraufhin auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen.

Schließlich ging man einen Schritt weiter und versuchte rein erscheinungsmäßig die „sich der Lösung widersetzenden Anteile" zu bestimmen. Eine große Zahl mikroskopischer und gewichtsanalytischer Methoden wurde entwickelt, die allerdings alle daran scheiterten, daß die Analysen nicht genau genug durchgeführt werden konnten, also unzureichend in ihren Fehlergrenzen waren. Es ist heute wohl möglich, ganz schlechte Zellstoffe von normalen zu unterscheiden; nicht aber können Schwankungen und Störungen festgestellt werden, wie sie laufend bei der Verarbeitung in den Betrieben vorkommen.

Aus diesen Gründen kann heute der Kunstfaserhersteller seinem Zellstofflieferanten keine einwandfreien Angaben über die Anforderungen machen, die an einen guten Zellstoff gestellt werden müssen.

Ehe dies einmal möglich sein wird, ist es nach wie vor notwendig, das Kernproblem zu lösen. Dies aber wird durch die Fragestellung erfaßt: In welcher Weise reagiert das System Zellulose + Natronlauge + Schwefelkohlenstoff. Selbstverständlich sind hierbei die Unterschiede zu berücksichtigen, die sich im System dadurch ergaben, daß Zellulose in Fasergestalt oder anderer Form vorliegen kann. Ehe diese Grundfragen geklärt sind, ist es meines Erachtens wenig erfolgversprechend, irgendwelche sekundäre Erscheinungen studieren zu wollen. Arbeiten über den Reaktionsmechanismus im System Zellulose + Natronlauge + Schwefelkohlenstoff sollten aber wegen ihrer großen rein erkenntnismäßigen Bedeutung Aufgabe von Hochschulinstituten sein.

Holz wird zur chemischen Weiterverarbeitung hauptsächlich auf drei Gebieten eingesetzt.

1. Zelluloseerzeugung,
2. Holzverzuckerung.
3. Festkraftstoffe.

Gerade in letzter Zeit ist die Verwendung von Holz für Festkraftstoffe immer mehr angestiegen. Sowohl die direkte Verwendung von Holz im LKW-Generator als auch die Erzeugung von Holzkohle als teerfreier Generatorstoff wird weiterhin ständig im Ansteigen begriffen sein. Leider wird hier sogar — aus nicht recht verständlichen Gründen — Faserholz eingesetzt. Es sind deshalb Bestrebungen im Gange, gleich von Beginn der einsetzenden Entwicklung an eine andere Rohstoffbasis anzustreben.

Die Verzuckerung von Holz sollte ursprünglich ebenfalls ausschließlich an Abfallhölzern vorgenommen werden. Leider wird bisher nur nach dem einen der beiden Verfahren Abfall eingesetzt, so daß auch auf diesem Sektor wertvolles Faserholz benötigt wird. Der größte Verbraucher ist aber nach wie vor die Zelluloseindustrie, von der ein wesentlicher Prozentsatz des jährlichen Einschlags verarbeitet wird. Den weitaus größeren Teil hiervon benötigt die Papierindustrie; die Kunstfaserindustrie dagegen verbraucht nur einen verhältnismäßig geringen Prozentsatz vom Gesamteinschlag.

Aus den oben angegebenen Gründen hat also gerade diejenige Industrie das Problem der Holzeinsparung durch Verwendung anderer Rohstoffträger aufgegriffen, die anteilmäßig am Einschlag weniger stark beteiligt ist.

Rohstoffprobleme.

In der ersten Zeit berührte die Frage nach dem Ausgangsprodukt für Zellulose den Kunstfaserhersteller wenig, da er ja die Zellulose von einer anderen Industrie bezog. Zwei Ursachen aber wurden bald maßgebend dafür, daß das Rohstoffproblem in den Forschungskomplex der Kunstfaserindustrie einbezogen wurde. Einmal hing es wohl damit zusammen, daß, wie oben geschildert, eine Übereinstimmung mit der Zelluloseindustrie vorerst nicht zu erreichen war. Man glaubte also, besser zu fahren, wenn man seine Zellulose selbst produzieren könnte. Zum anderen aber wurde der Mangel an Faserholz immer fühlbarer. Hierfür endlich einen Ersatz zu finden schien dringender denn je. Die in erster Linie in Betracht kommenden Einjahrespflanzen können aber in der Papierindustrie nur sehr schlecht Verwendung finden, da die Kürze der Fasern ein schlechtes Blattbildungsvermögen gewährleistet. Demnach schienen die Kunstfaserhersteller, die auf ein Blattbildungsvermögen verzichten konnten, als erste dazu berufen, neue Rohstoffquellen zu erforschen. Hierzu mußte ein besonderes Verfahren herangezogen werden, bei dem zunächst die Faserlänge von geringerem Einfluß auf die Verarbeitungsmöglichkeit war. Alle diejenigen Verfahren, die als Zwischenprodukt ein getrocknetes Zelluloseblatt verwendeten, die überhaupt über Entwässerungs- und Trocknungspartien gehen mußten, kamen von vornherein nicht für die Verarbeitung von kurzfaserigem Zellulosematerial in Frage. Das sogenannte Naßalkalisierungsverfahren schien mit Einschränkungen als erstes geeignet, andere als Fichten-, Buchen- oder Kiefernzellulose usw. zu verarbeiten.

Einer einwandfreien Auflösung zu Viskose standen aber noch sehr viele andere Erscheinungen entgegen, die alle wieder Fragestellungen bedingen, wie sie schon bei dem oben angeführten Zellstoffproblem auftauchten. Die Reinheit der Zellulose und ihre Reaktionsfähigkeit schwanken naturgemäß bei Stoffen, die aus Einjahrspflanzen gewonnen worden sind noch im erhöhten Maß. Holz ist ein an sich viel gleichmäßigeres Rohprodukt als jede Einjahrespflanze, mag es irgendeine Strohart, mögen es Schäben verschiedenster Herkunft oder Schilf- und Rohrgewächse sein. Nicht nur die durch die üblichen chemischen Analysen wiedergegebenen Daten sind hier viel ungleichmäßiger, als ganz besonders diejenigen Eigenschaften, welche auf die Struktur der einzelnen Fasern zurückzuführen sind. Es ist deshalb ein reiches Betätigungsfeld zur Erforschung der Zellulose gegeben, und es war zu erwarten, daß gerade die Kunstfaserindustrie, welche an dieser Problemstellung das stärkste Interesse hatte, sich besonders intensiv auch mit der Rohstofferforschung beschäftigt hat.

Aber mit der rein chemischen Arbeit ist es hier keineswegs getan, es sind dann, wenn die Verarbeitung eines der Rohstoffe technisch möglich geworden ist, eine Unmenge von Fragen zu lösen, die auf dem Gebiete der Erfassung liegen. Hierhin gehört selbstverständlich auch die Kultivierung, die Züchtung und Fortentwicklung der Pflanzen. Die volkswirtschaftlichen Fragen, die mit der rentabelsten Ausnützung eines Hektars Boden im Zusammenhang stehen, spielen eine übergeordnete Rolle. Alle möglichen Disziplinen der Wissenschaft müssen aufgeboten werden, um das Problem der Verwertung von Einjahrespflanzen restlos zu lösen.

Chemikalienproblem.

Wenn es in den letzten Jahren den Kupferkunstseideherstellern nicht gelungen wäre, das bei der Auflösung des Zellulosematerials in Kupferoxydammoniak notwendige Kupfer wiederzugewinnen, so würde das Kupferverfahren derzeit wohl kaum angewendet werden dürfen. Aber auch,

wenn es der Azetat- und ebenfalls wieder der Kupferkunstseidenindustrie nicht gelungen wäre, die Baumwolle-Linters als Ausgangsmaterial zu verlassen und zur Verarbeitung von Zellstoffen überzugehen, so wäre beiden Herstellungsverfahren im Augenblick die Produktion unmöglich gemacht.

Das heute bekanntlich am meisten durchgeführte Viskoseverfahren geht hier allerdings noch einen Schritt weiter, indem es mit größter Anstrengung versucht, auch das Holz als Rohstoffbasis zu verlassen, wie wir eben gehört haben. Besonders aber in letzter Zeit ist fast noch dringender die Frage der Einsparung von Schwefel geworden, der ja in großen Mengen in Form von Schwefelsäure bei den Fällbädern benötigt wird. Auch hier ist zwar im Laufe der letzten Jahre schon viel geleistet worden, aber auch heute unterscheiden sich die Verbrauchszahlen der einzelnen Werke um fast 80 Proz. sogar dann, wenn gleiche maschinelle Einrichtungen vorhanden sind. Daran erkennt man, daß ein rein chemisches Problem vorliegen muß. Erst die völlige Beherrschung aller chemischen Vorgänge in rein erkenntnismäßiger Richtung kann auch eine Beherrschung in technischer Hinsicht gewährleisten. Auch hier aber ist wieder das dringendste Erfordernis, den kinetischen Verlauf des Xanthogenierungsvorganges zu erforschen.

Als wir zu Beginn dieses Krieges in Kelheim selbst ein werkseigenes Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle errichteten, stellten wir uns deshalb eine klare, fest umrissene Arbeitshypothese auf:

Die Forschung auf dem Gebiete der Zellulose beschäftigte sich bisher hauptsächlich mit der Feststellung von Größe, Form und Eigenschaft des Zellulosemoleküls oder der irgendwie aufgefaßten kleinsten Bausteinchen.

Außer lichtmikroskopischen, röntgenoptischen und jetzt neuerdings elektronenoptischen Beobachtungen wurden zwar dazu auch schon früher Untersuchungen über die Art der Reaktionen der Zellulose im Hinblick auf ihre verschiedene Erscheinugsform angestellt. Ich erinnere hier an die grundlegenden Arbeiten von Heß und Trogus[1]). Immer aber war es das Ziel, Aufschluß über Gestalt und Größe der Zellulosebausteinchen bzw. Moleküle zu erhalten.

In gewissem Gegensatz hierzu sollte nun, wie erwähnt, von uns in erster Linie die Reaktionsweise der Zellulose vom kinetischen Standpunkt aus eingehend untersucht werden.

Die ersten ausführlichen Arbeiten in dieser Richtung wurden von der Schule K. Freudenberg[2]) in Heidelberg begonnen. Es sind die Messungen der Geschwindigkeit der durch Säuren hervorgerufenen Hydrolyse.

Die Übertragung dieser Reaktion auf Zellulose in Fasergestalt, also bei Vorhandensein der natürlich gewachsenen Struktur, wurde anschließend in mehreren Arbeiten von uns in Innsbruck[3]) und später in einer umfangreicheren Veröffentlichung zusammengestellt.

Aufbauend auf diesen ersten Grundlagen wurden nunmehr von uns in Kelheim systematische Untersuchungen zur Erkennung der Reaktionsweise der Zellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff, wie sie ja dem Viskoseprozeß zugrunde liegt, begonnen.

Sie führten zur Kenntnis der Reaktionsweise sowohl des Zellulosemoleküls selbst als auch desselben Zellulosemoleküls im Verband der natürlich gewachsenen Struktur[4]).

Bis zu diesem Punkte könnte man vielleicht von einer Grundlagenforschung sprechen. Nun aber setzte Zweckforschung ein, die folgende Probleme zu lösen hatte: Wie kann aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen hinsichtlich der Reaktionsweise ein völlig neues Verfahren zur Herstellung einer Viskose entwickelt werden, das folgende technische Forderungen erfüllt:

1. Ausschaltung sämtlicher bisher bei der Verarbeitung stets hemmender Einflüsse der natürlich gewachsenen Struktur der Zellulosefäserchen während des Auflösungsprozesses.
2. Auffinden der Möglichkeit, dauernd den Xanthogenierungs- und Auflösungsprozeß exakt analytisch zu verfolgen und sogar weitergehend nach Maßgabe zu lenken.
3. Herstellung einer Zelluloselösung unter äußerster Schonung des molekularen Aufbaues, mithin des Polymerisationsgrades des Zellulosematerials.
4. Verwendung neuer Rohstoffe zur Zellulosegewinnung als indirekt sich zusätzlich ergebende Forderung.

Inzwischen ist es gelungen, ein solches Verfahren zu finden. Es ist weiterhin gelungen, dieses Verfahren so zu gestalten, daß es bedeutend weniger Arbeitskräfte, weniger Energie und weniger Chemikalien benötigt. Das neue Verfahren führt fernerhin in einer wesentlich kür-

[1]) M. Wadans, K. Trogus und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 174 (1934).

[2]) K. Freudenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 770 (1921); Freudenberg, Kuhn, Dürr, Bolz und Steinbrunn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930).

[3]) Die Kinetik polymerer Aldehyde. I. bis XIII. Mitteilung: s. a. Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren (Polyoxymethylen und Zellulose), Kolloid-Beih. **50**, 235 (1939).

[4]) K. Ph. Jung, Kolloid-Z. **98**, 192 (1942).

zeren Zeit vom Rohstoff bis zum fertigen Endprodukt und ergibt schließlich eine Faser, die in ihren textilen Werten außerordentlich hohe Festigkeiten zeigt, die weit über denen der bisherigen normalen Zellwolle liegen. Infolge der eben aufgezählten Verbesserungen tritt als weiterer, dadurch aber selbstverständlicher Vorteil ein, daß der Gestehungspreis der neuen Faser wesentlich unter dem bisherigen liegt.

So ist als logische Fortsetzung grundlagenmäßiger Erkenntnisse sofort deren technische Anwendung erforscht worden.

Die Folge einer solchen leider nicht näher zu beschreibenden Erfindung war weiterhin die Verwendung neuer Rohstoffe. Neben dem Chemiker und Physiker hatte also nunmehr auch der Botaniker, ja der Bauer und der Volkswirt das Wort.

Damit ist es aber nicht zu Ende, denn ein wesentlicher Punkt bei der Erarbeitung neuer Verfahren ist die Konstruktion der dazu notwendigen neuen Apparate und Maschinen, die es ermöglichen, die Forderungen der Physiker und Chemiker — hier beispielsweise die mechanische Vernichtung der natürlich gewachsenen Struktur, die Herstellung einer Emulsion u. a. m. — zu erfüllen. Weiter aber mußte ermöglicht werden, an Stelle der vielen Apparate für die bisherigen Teilprozesse, welche zusammen wesentlich über 12 Stunden in Anspruch nehmen, eine einzige Vorrichtung zu finden, eine Vorrichtung, in der ein Emulsions-, Misch-, Reaktions- und Löseprozeß nacheinander stattfinden kann, wobei alle diese Vorgänge auf insgesamt nur 2 Stunden zusammengedrängt werden.

Wir sehen, daß eine ungeheure Fülle der verschiedenartigsten Arbeiten geleistet werden muß, um ein immerhin engbegrenztes Ziel zu erreichen. Auch hier ist es so, wie vorhin schon erwähnt, daß Physiker und Chemiker, Ingenieure und Botaniker alle nacheinander das Wort haben müssen, wenn heute in der chemischen Industrie etwas Neues entstehen soll.

Heute allerdings unterteilt sich das alte Viskoseverfahren, im Gegensatz zu dem soeben angedeuteten neuen Kelheimer Verfahren, in sehr viele einzelne Teilprozesse:

1. Isolierung der natürlich gewachsenen Zellulosefaser aus dem Rohstoff. (Es werden zur Zeit eingesetzt Buchenholz, Fichtenholz, Kiefernholz und zu einem sehr geringen Teil Einjahrespflanzen [Torviskosa].)
2. Bildung der Natronzellulose durch Alkalisieren der Zellstoffaser mit starker Natronlauge.
3. Abpressen der überschüssigen Lauge auf ein bestimmtes Verhältnis an Alkali und Zellulose.
4. Oxydativer Abbau der alkalisierten Zellulose zur Erreichung eines Polymerisationsgrades größenordnungsmäßig 3—500. (Dies ist notwendig, um überhaupt eine technisch spinnbare Lösung zu erhalten.)
5. Xanthogenieren mit einer auf die Zellulose berechneten Menge Schwefelkohlenstoff. Auch diese Reaktion geht noch im Faserverband vor sich und ist daher weitgehend abhängig von der eingangs erörterten natürlich gewachsenen Struktur.
6. Auflösen der xanthogenierten Faser in so viel verdünnter Natronlauge, daß eine Viskose von beispielsweise 7 Proz. Zellulose und 7 Proz. Alkali entsteht.

Die Isolierung der Zellulose, also die Zellstoffherstellung, findet zur Zeit meist in örtlich voneinander getrennten Werken statt. Nur bei ganz wenigen neuen Zellwollewerken ist auch heute schon ein Zellulosebetrieb angegliedert. Diese örtliche Zusammenlagerung war der erste Schritt zu einer weitgehenden Rationalisierung, welche sich hier zunächst durch den Wegfall von Bahntransport und einigen Arbeitsgängen, z. B. dem Entwässerungsprozeß, auswirkte. Das oben erwähnte neue Kelheimer Verfahren geht allerdings noch einen wesentlichen Schritt weiter, da es eine völlig organische Verschmelzung der Zellulosegewinnung mit der darauf folgenden Auflösung ermöglicht.

Bei den bisherigen Verfahren wird die Alkalisierung am lufttrockenen Blatt oder an trockenen oder nassen Zellstoffflocken vorgenommen. Eingehende technische Untersuchungen führten zwar zu Temperatur- und Konzentrationsänderungen beim Alkalisieren, diese Änderungen konnten aber nur einen solchen Spielraum einnehmen, wie er durch das Vorhandensein der natürlich gewachsenen Struktur der Zellulose — allerdings ebenfalls in festgesetzten Grenzen, variiert, und dieses hat die Temperaturen bei Sulfidierung und Lösung durch systematische, technische Reihenversuche auf optimale Bedingungen eingestellt. Wesentlichen Anteil an allen diesen Arbeiten hat auch hier der Ingenieur, indem er dauernd mit der apparativen Vervollkommnung beschäftigt war. Die Erfahrungen der Viskoseindustrie ergaben nämlich, daß ein gleichmäßiges Durchreagieren des Materials Voraussetzung für eine einwandfreie spinntechnische Verarbeitung bildet. Dies aber wird nur durch eine weitgehende Angleichung der maschinellen Einrichtungen an diese Forderung ermöglicht.

Es waren verständlicherweise oft ausgedehnte Versuche notwendig, um jeweils die richtigen Verhältnisse zu treffen. Es ist nun außerordentlich interessant, daß alle diese ausgedehnten

Versuche als Zweckforschung in der Industrie durchgeführt wurden, noch bevor man sich dort in jeder Hinsicht klar über die grundlegenden Verhältnisse war, die zu den jeweils festgestellten Anordnungen über die Arbeitsweise geführt hatten. Es ist hier sehr ähnlich wie in einem anderen Fall in der Kautschukindustrie. Auch dort hatte man längst in der Technik die Vulkanisation eingeführt, die dem hergestellten Kautschuk ganz besondere Eigenschaften verleiht. Erst sehr viel später wurde durch wissenschaftliche Forschung erkannt, welche Rolle der zur Vulkanisation benutzte Schwefel tatsächlich bei diesem Prozeß spielt. Er lagert sich bekanntlich zwischen die einzelnen Kautschukmoleküle, so daß ein ganz bestimmtes Netz entsteht, welches durch sein Bauprinzip der Materie die gewünschten physikalischen Eigenschaften verleiht.

Wenn ich daher im Vorangehenden einen ganz kurzen und deshalb völlig unvollständigen Einblick in die Probleme der Viskoseindustrie gegeben habe, so deshalb, um aufzuzeigen, daß die heutigen Ergebnisse in gewisser Beziehung wohl dem Zufall unterworden sind, und daß ein systematischer Zusammenhang zwischen Grundlagen- und Zweckforschung auf den ersten Blick noch nicht überall zu erkennen ist, um aber auch aufzuzeigen, wie notwendig die Arbeit eines von industriellen Augenblickssorgen nicht gehetzten und geplagten Forschers werden kann.

Wenn also heute den Kunstfaserwerken eine doppelte Aufgabe gestellt ist:

1. Produktion,
2. Weiterentwicklung durch Forschung,

so geschieht dies mit allem Recht und damit dem heute unbedingt notwendigen Weitblick.

Ob es nun andererseits richtig ist, der Grundlagenforschung selbst auch ganz spezielle Aufgaben zu stellen, ist eine andere Frage. Forschung kann nun einmal nicht befohlen werden. Ich sagte am Anfang meiner Ausführungen, daß die Aufgabenstellung allein wohl richtungweisend für eine Forschung sein kann, daß aber mit einer solchen Aufgabenstellung noch lange nicht auch der Erfolg der einzelnen Arbeiten gewährleistet ist. Der Erfolg einer Forschung ist stets aufs engste verbunden mit der Person. Grundlagen zu schaffen in der Forschung ist also nicht nur eine Frage der Aufgabenstellung, sondern im gleichen, vielleicht aber noch viel stärkerem Maße eine Frage der Persönlichkeit.

So wird man auch nie einem Institut oder einem Manne sagen können, daß an einer bestimmten Stelle nur Grundlagenforschung, an einer anderen Stelle aber nur Zweckforschung getrieben werden darf. Schon gar nicht könnte ich mir aber vorstellen, daß einem Institut zur Aufgabe gemacht werden kann, etwa neben einer unbedingt notwendigen Zweckforschung auch noch Grundlagenforschung zu treiben.

Nein, was getrieben werden soll, wird einerseits die Aufgabe und andererseits der Forscher, der sich diese Aufgabe stellt, selbst während der Arbeit entscheiden. Und so wird es zu einer ganz bestimmten örtlichen Trennung zwischen diesen beiden innerlich eng zusammenhängenden Forschungsrichtungen stets kommen, und die Angleichung an die gemeinsamen großen Ziele wird nicht durch Befehle, selten durch Direktiven und hoffentlich am meisten durch ein freundschaftschaftliches Zusammenarbeiten zustande kommen.

Die Kameradschaft in der Arbeit sei uns auch hier das höchste Ziel.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der I.G. Farbenindustrie A.G., Farbenfabrik Wolfen, Kreis Bitterfeld

Neue Reaktionen der tierischen Faser.*)

Von Erich Lehmann (Wolfen). (Eingegangen am 24. April 1944)

In der Zeit zwischen den beiden Weltkriegen haben sich die Kenntnisse über den Bau der Wolle und ganz allgemein des tierischen Haares wesentlich erweitert. Aus mehr oder weniger empirischen Erkenntnissen hat sich ein fruchtbares wissenschaftliches Arbeitsgebiet entwickelt. Hand in Hand damit ging die Entwicklung neuer Maschinen und Arbeitsverfahren, neuer Ausrüstungsmittel, Hilfsprodukte und Farbstoffe. Der Faserstoffchemiker hat sich durch sein exaktes Studium der Naturfasern und durch die Synthese von Faserstoffen einen festen Platz in Industrie und Wissenschaft sichern können. Die Zeit rein empirischer Erkenntnis dürfte der Vergangenheit angehören. In Zukunft muß der Techniker und Chemiker der Fabrik über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substrate, mit denen er arbeitet, im Bilde sein.

Die nachstehenden Ausführungen bringen einen Auszug über Erkenntnisse aus einem Teilgebiet der Wollforschung, das in den letzten Jahren zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht wurde.

Angeregt wurden diese Arbeiten durch die Erkenntnisse, die bei Schaffung und dem Studium kaltziehender Wollfarbstoffe, den Oxydationsfarbstoffen, gewonnen wurden. Gerade auf

*) Nach einem Vortrag, gehalten auf der Arbeitstagung des Instituts für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München am 24. 3. 1944.

diesem Gebiete hat sich die Synthese der Farbstoffe während mehrerer Jahrzehnte der Empirie bedient. Die Farbstoffe selbst, die in der Pelzfärberei eine große Bedeutung besitzen, haben zur Zeit schon eine gewisse Vollkommenheit erreicht, jedoch die Färbeverfahren kranken nach wie vor an dem Mangel der Kenntnis des zu färbenden Substrates, eben der Wolle. Gerade in histologischer Beziehung waren vielerlei Fragen offen, deren Lösung für die Färberei der Wolle und vor allem auch für die Kaltfärberei der tierischen Haare, der Pelze, von Wichtigkeit ist.

Der Aufbau des tierischen Haares in histologischer Beziehung wird folgendermaßen angenommen:

Außen befindet sich die Epidermis oder Schuppenschicht. Diese Zone besteht aus dachziegelartig übereinander liegenden Schuppen, deren Verwachsung auf der Faser bisher unbekannt war. Unter der Schuppenschicht befindet sich die Rindenschicht oder Cortex, die aus einem Gefüge verhornter spindelförmiger Zellen besteht. Diese Spindelzellen bauen sich wiederum aus den Fibrillen und Subfibrillen auf. Zwischen den Spindelzellen liegt noch ein amorpher Baustein, das Hallersche Lanain oder die Wollgelatine, dessen Existenz noch teilweise bestritten wird. Die Rindenschicht enthält das Pigment, das Melanin, in Körnchenform. Zentral gelegen ist das Mark, das einen mehr oder weniger großen Anteil des Haares ausmacht — auch ganz fehlen kann.

Die Fig. 1—6 zeigen diese histologischen Bauelemente der tierischen Faser:

Bei dem Studium der Färbevorgänge mit Oxydationsfarbstoffen und Chromierungsfarbstoffen zeigte sich, daß zwischen Rinden- und Schuppenzone ein weiteres strukturelles Element vorhanden sein muß, das alle färberischen Vorgänge steuert. Schon Reumuth[1]) und vor ihm Harrison hatten auf einen in dieser Zone liegenden histologischen Baustein hingewiesen. Reumuth legte ihm den Namen Subkutis bei. Diese Subkutis konnte jedoch weder isoliert noch genauer definiert werden.

Bei der Untersuchung des färberischen Verhaltens der verschiedensten Tierhaare erwies sich diese unter der Schuppenepidermis liegende Zone gleichsam als Filter für das Haar, in ihrem Verhalten machte sie jedoch den Eindruck einer Membran. Es wurde ihr daher der Name Epidermismembran beigelegt. Das folgende Beispiel soll diesen Einfluß der Epidermismembran auf das färberische Verhalten eines Tierhaares erhärten.

Färbt man einen mit Kaliumbichromat vorgebeizten Stachelschweinstachel mit einem Oxydationsfarbstoff vom Typ eines p-Diamins, so tritt nur eine schwache Anfärbung der Schuppenzone des Stachels ein — der Stachel macht nicht einen gefärbten,, sondern nur einen schmutzigen Eindruck. Ritzt man den Stachel leicht an oder verletzt seine Epidermismembran durch einen chemischen Einfluß, so tritt an der nunmehr zerstörten Membranstelle die Einfärbung ein. Dieser Vorgang ist so zu erklären, daß durch die Wirkung des sauren Bichromates eine Härtung der Epidermismembran eingetreten ist, die eine Diffusion durch weitgehende Verengerung der nun nicht mehr quellbaren Poren der Membran in das Haarinnere unterbindet. Wird die Membran mechanisch verletzt, so kann der Farbstoff nunmehr ungehindert in den Faserstamm, den Spindelzellenverband, eintreten. Wird eine Härtung der Membran durch ein abgestimmtes p_H der Bichromatlösung vermieden, so tritt auch eine Einfärbung ohne Verletzung der Membran auf.

Gleiche Beobachtungen konnten u. a. an Kaningrannen gemacht werden. In Fig. 8 sieht man feine Risse in einer Kaningranne, die eine weitgehende Einfärbung ermöglichten, während die unverletzte Granne bei gleichen Bedingungen fast ungefärbt bleibt.

Eine weitere interessante Reaktion der Epidermismembran konnte in der Allwördenschen Reaktion bei einer mit Bichromat gehärteten Epidermismembran festgestellt werden. Während bei einer normalen Faser sich die Allwördensche Reaktion durch Bildung feiner Blasen an den Schuppenzellen äußert, tritt im erwähnten Fall ein Abheben der Epidermismembran mitsamt den Schuppen ein.

Alle diese Tatsachen ließen klar erkennen, daß die Epidermismembran für alle chemischen und physikalischen Vorgänge in der Faser verantwortlich sein muß. Es ist daher allzu verständlich, daß nach Wegen gesucht werden mußte, um diesen histologischen Baustein der Faser durch physikalische oder chemische Verfahren vom Spindelzellenverband, also dem eigentlichen Faserstamm, zu trennen, um damit die Möglichkeit zu haben, diesen Baustein näher untersuchen zu können.

Bei der Dehnung des Menschenhaares unter bestimmten Bedingungen konnte dann erstmalig die Membran physikalisch vom Faserstamm getrennt werden. Bei einer Dehnung von ungefähr 50 Proz. löst sich die Membran mit dem Schuppenaggregat vom Faserstamm ab.

Für präparative Zwecke zum Studium der Epidermismembran war diese Methode weniger geeignet. Wertvoll war nur die Erkenntnis, daß die Epidermismembran nicht in einem

[1]) Reumuth, Dissertation (Aachen 1937).

unlösbaren Verband mit dem Faserstamm steht. Es lag daher nahe zu vermuten, daß auch das chemische Verhalten dieser beiden histologischen Bausteine verschieden ist und daß es daher möglich sein mußte, auf chemischem Wege zu einer Trennung zu kommen.

Die meisten chemischen Einflüsse, z. B. Alkali oder Säure, führen endlich zu einem Abbau des tierischen Haares in seiner Gesamtheit. Wohl ist es möglich, z. B. durch Ammoniak[2]), eine weitgehende Isolierung der Spindelzellen des Tierhaares zu erhalten. Ebenso führen enzymatische Abbauversuche[3]) des Haares zu Substanzen, die als Bausteine der Wolle gewertet werden können. Ob aber chemischer oder enzymatischer Abbau, in jedem Falle ist damit zu rechnen, daß die anfallenden Wollabbauprodukte eine gewisse Denaturierung erfahren haben. Trotzdem sind sie für die Erkenntnis des gesamten Wollaufbaues wertvoll, geben sie doch die Möglichkeit, histologische Bausteine der Wolle zu finden und damit das Geheimnis Wolle immer mehr zu lüften.

Läßt man Formaldehyd auf die tierische Faser einwirken, so ist nach Arbeiten von Trotman[4]) u. a. eine gewisse Härtung und damit Stabilisierung der Faser gegen Alkali zu erwarten. Diese Tatsache gab insofern zu denken, als in der Literatur immer von einer Wirkung des Formaldehyds auf die gesamte Faser gesprochen wird. Nun ist aber bekannt, daß besonders die Epidermis und nach unseren jetzigen Ansichten also die Epidermismembran empfindlich gegen Alkali ist. Sollte die Wirkung des Formaldehyds also in erster Linie in einer Wirkung auf die Epidermismembran zu suchen sein? Diese Vermutung wurde verfolgt und Formaldehyd auf die tierische Faser gleich in extremer Form zur Einwirkung gebracht.

Schon bei einer Einwirkungsdauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von 140° trat eine weitgehende Schrumpfung des gesamten Faserstammes ein, wobei überraschenderweise die Epidermismembran in ihrer Struktur fast vollständig erhalten war. Führte man den Abbau weiter durch, so war nach 2—3 Stunden der gesamte Faserstamm abgebaut, d. h. in Lösung gegangen, und in der Reaktionslösung befanden sich nur noch die Membranen und gegebenenfalls die Markstränge. Damit war es gelungen, zwei wichtige Bausteine der Wolle voneinander zu trennen, an denen der eine, nämlich der Faserstamm, in seiner chemischen und morphologischen Struktur weitgehend erforscht ist, während die Epidermismembran erstmalig der chemischen und mikroskopischen Analyse zugänglich gemacht werden konnte.

Die Fig. 13—21 zeigen mikroskopische Aufnahmen des Formalinabbaus tierischer Haare in den verschiedensten Abbaustadien. Bei der Einwirkung von Formaldehyd muß eine Reaktion innerhalb der gesamten Faser angenommen werden. Nun wird aber bei der Formolyse, wie wir den Formalinabbau der Wolle nennen wollen, der Faserstamm restlos abgebaut, während die Epidermismembran erhalten bleibt. Sollte die Formalinwirkung bei der Stabilisierung der Faser nicht doch in erster Linie eine Stabilisierung der Epidermismembran mit sich bringen? Es ist eine alte Tatsache, daß gerade die Oberfläche der Faser, in der die Membran liegt, besonders empfindlich gegenüber alkalischen Einflüssen ist. Verringert also die Formolyse die Alkaliempfindlichkeit der Epidermismembran, dann muß sie nun eine erhöhte Stabilität gegen Alkali aufweisen. Diese Vermutung konnte bestätigt werden, und es zeigte sich, daß eine durch Formaldehyd isolierte Epidermismembran selbst nach wochenlangem Liegen in verdünnten Alkalilösungen sich nur unwesentlich veränderte. Dieser Befund sagt weiter aus, daß durch das Formaldehyd eine Änderung des chemischen Aufbaues der Epidermismembran stattgefunden hat. In welcher Weise diese Änderungen eingetreten sind, müssen eingehende Untersuchungen isolierter Membranen ergeben. Sind auch die auf diesem Wege isolierten Epidermismembranen nicht mehr die ursprünglichen chemischen Individua, so war doch interessant zu wissen, welches Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelverhältnis in den Membranen vorliegt. So ergaben die Analysen Durchschnittswerte von

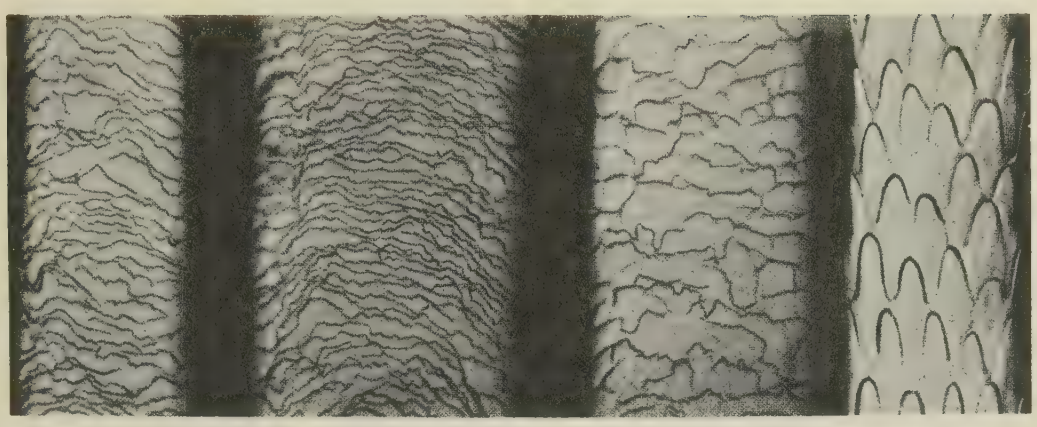
Kohlenstoff . . .	42,0 Proz.
Stickstoff	9,4 Proz.
Schwefel	4,2 Proz.

Diese Zahlen sind das Ergebnis der Analyse der Epidermismembranen einer Neuseeland-E-Wolle. Der Schwefelgehalt schwankt naturgemäß je nach Provenienz der Wolle.

Auffällig bei den Analysenergebnissen ist der verhältnismäßig geringe Stickstoffgehalt. Der durchschnittliche Stickstoffgehalt der Wolle beträgt 16 Proz. Ob sich nun die Polypeptide der Epidermismembran aus kohlenstoffreicheren Aminosäuren (Kohlehydrate) aufbauen oder ob stickstoffreichere Aminosäuren wie Arginin, Histidin und Lysin fehlen, bedarf noch der Klärung.

Mengenmäßig macht die Epidermismembran 4—4½ Proz. der gesamten Faser aus.

[2]) E. Elöd und H. Reutter, Melliand Textilber. 1938, 67; A. Schöberl, Klepzigs Textil-Z. 1942 (45), 41; E. Lehmann, Melliand Textilber. 1943, 1.
[3]) H. Zahn, Melliand Textilber. 1943, 157ff.
[4]) Trotman, J. Dyers Col. 1928, 44, 49; Bell, J. Dyers Col. 1927, 43, 76; E. Lehmann, Melliand Textilber. 1944, 1.



a b c d

Fig. 1. Oberfläche (Schuppenstruktur) der Ottergranne. a—d Spitze (apikaler Teil) bis Grund (basaler Teil). Vergr. 450mal. (Gelatine-Bettung.)

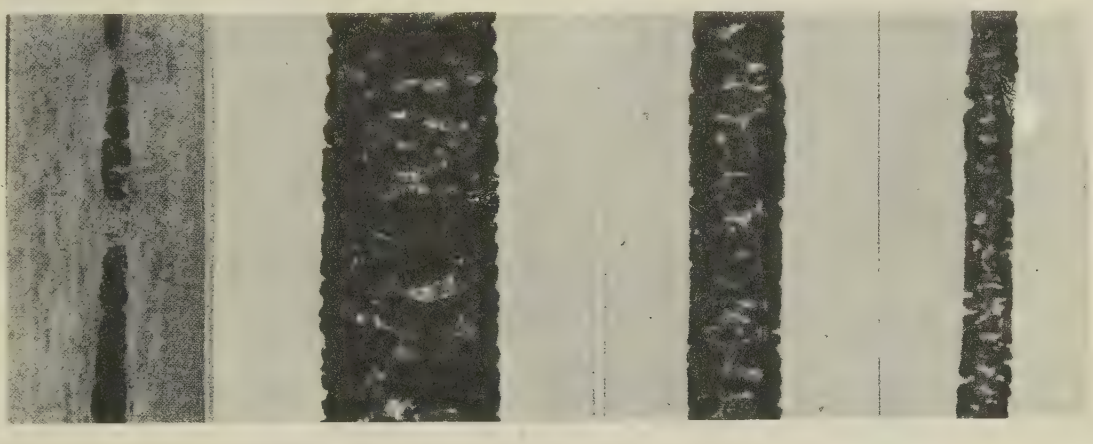


Fig. 2. Durchsicht (Markstruktur) der Ottergranne a—d wie in Fig. 1.

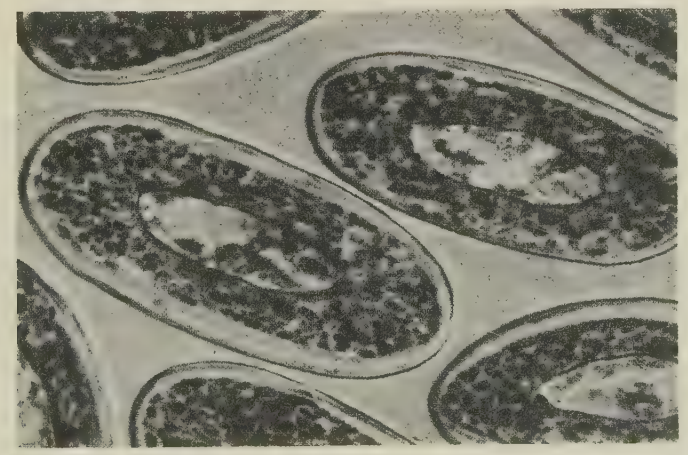


Fig. 3. Schnitt durch Ottergranne am stärksten Teil. Vergr. 450mal.

Fig. 4. Durch Ammoniakabbau isolierter Faserstamm des Menschenhaares. Vergr. 300mal.

Fig. 5. Rißende des Faserstammes, die Spitzen der Spindelzellen zeigend. Vergr. 300mal.

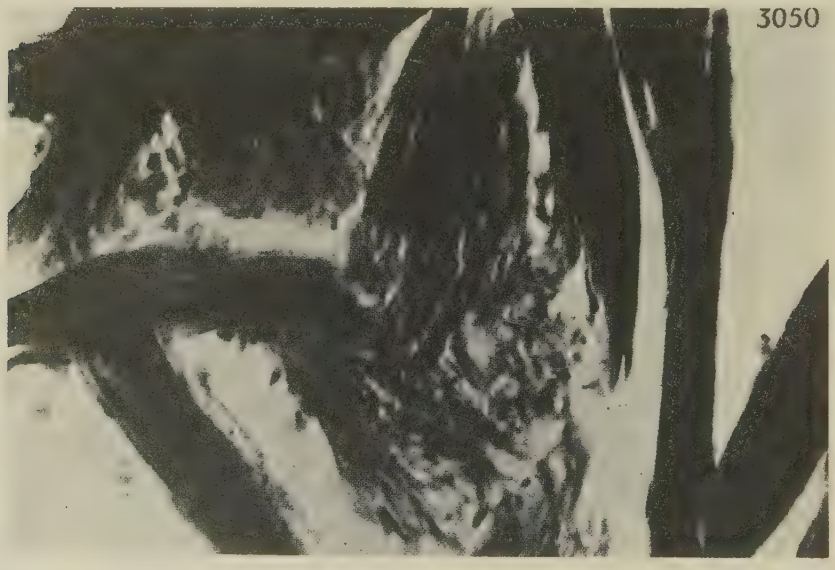


Fig. 6. Spindelzellen, teilweise in Fibrillen zerfallend, des Menschenhaares (Ammoniakabbau). Vergr. 1250mal.

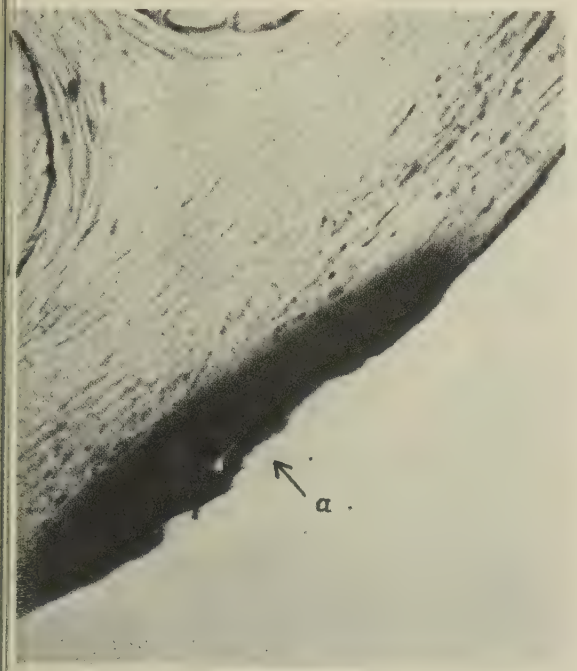


Fig. 7. Stachelschweinstachel, Anfärbung bei mechanisch zerstörter Epidermismembran (a).

Fig. 7a. Anfärbung (Fig. 7) bei gepufferter Beize. Vergr. 120mal.

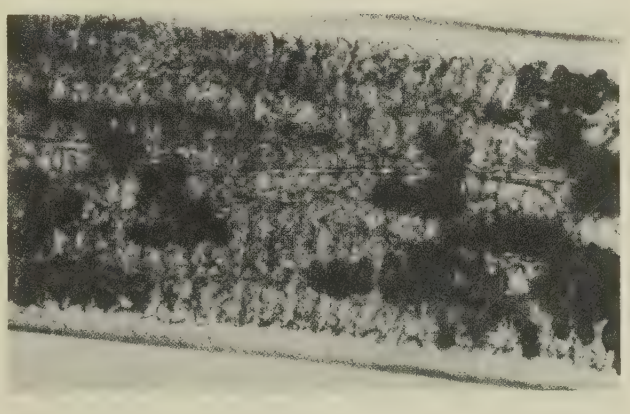


Fig. 8. Risse der Epidermismembran (Kaningranne). Vergr. 300mal.

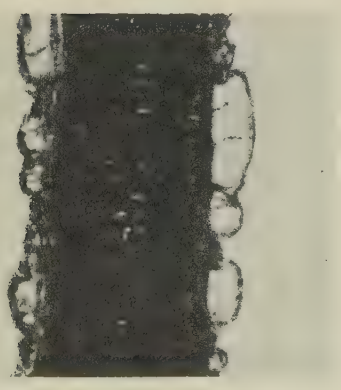


Fig. 9. Allwörden-Reaktion der Kaningranne. Vergr. 120mal.

Fig. 10. Allwörden-Reaktion der gebeizten Kaningranne (a). Vergr. 80mal.

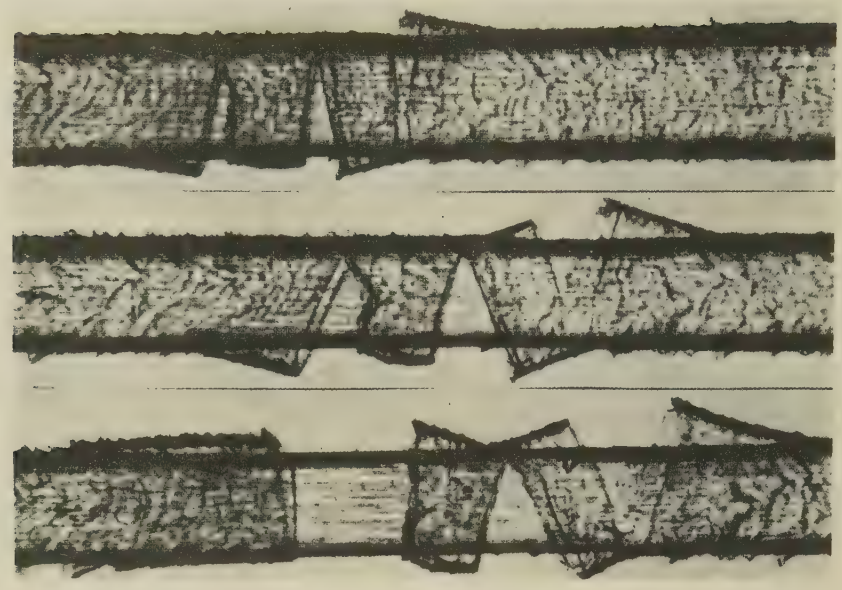


Fig. 11. Reißen und Abheben der Epidermismembran mit aufgesetzter Schuppenschicht beim Dehnen des Menschenhaares. a = 45%; b = 48%; c = 55% Dehnung. Vergr. 400mal.

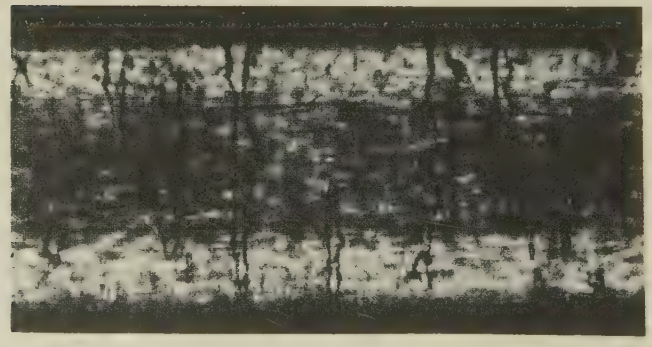
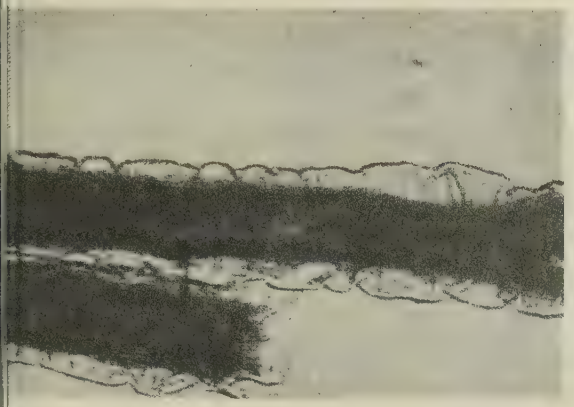


Fig. 12. Aufreißen der Epidermismembran beim Dehnen eines Pferdeschweifhaares (50% Dehnung). Vergr. 120mal.



g. 13. Geschrumpfter Faserstamm bei halbstündiger rmolyse grauen Menschenhaares bei 145°. Vergr. 120mal.

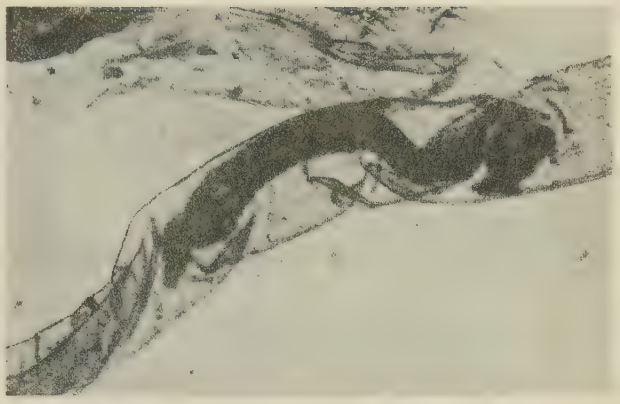
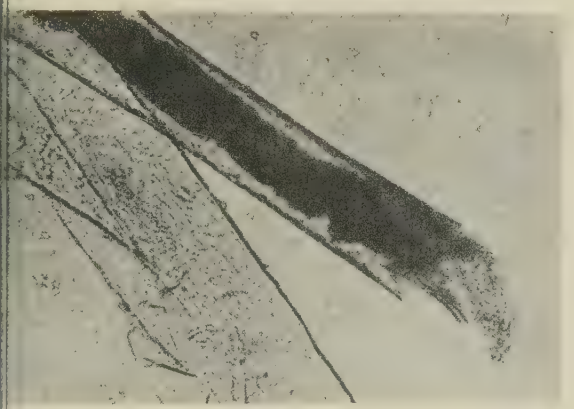


Fig. 14. Stark geschrumpfter Faserstamm in der schlauchähnlichen Epidermismembran liegend. Vergr. 120mal.



g. 15. Herausquellen des Faserstammes aus der Epidermismembran bei Formolyse des Menschenhaares.

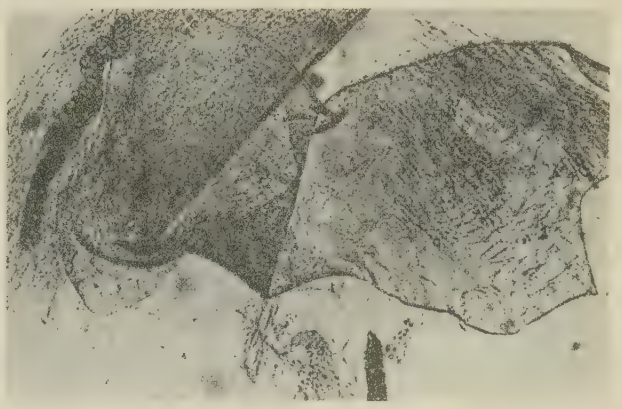
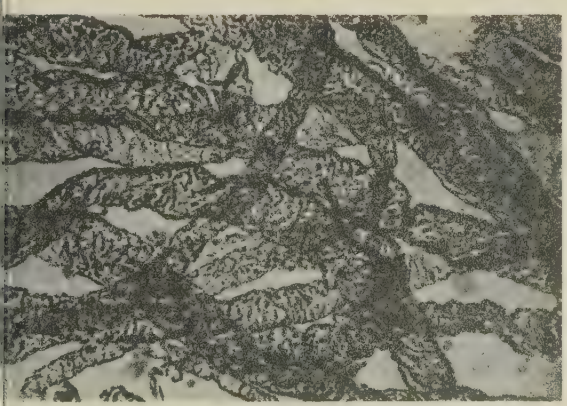


Fig. 16. Aufgerissene Epidermismembran mit Faserstamm- und Markresten. Vergr. 300mal.



ig. 17. Epidermismembranen formolysierten Wollgewebes. Vergr. 160mal.

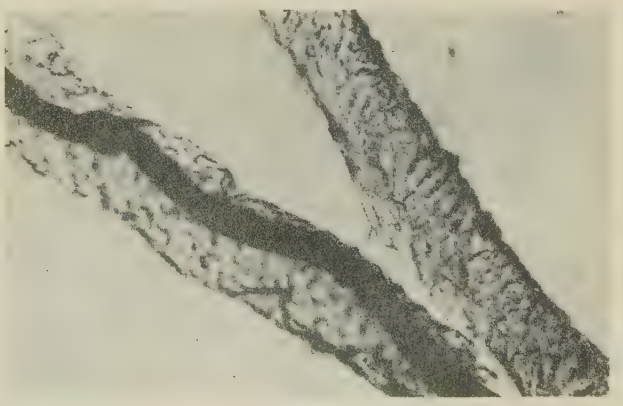


Fig. 18. Stark geschrumpfter Faserstamm einer formolysierten Wolle. Vergr. 320mal.

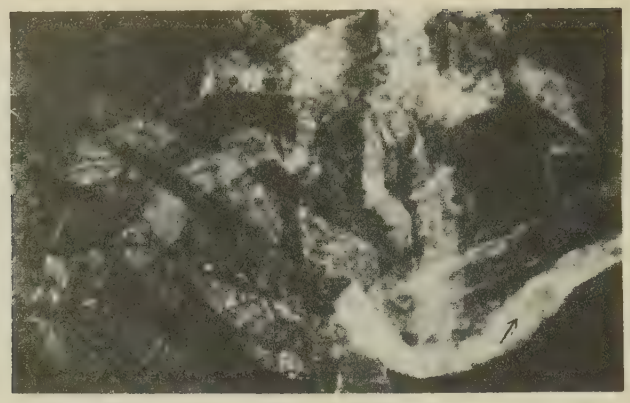


Fig. 19. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme formolysierter Wolle; die hellen Teile des Bildes (↑) sind Faserstammreste; die durchscheinenden die Epidermismembranen. Vergr. 160mal.

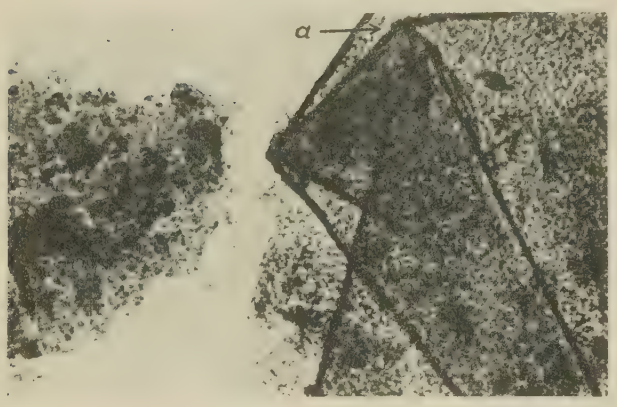


Fig. 20. Epidermismembran (a) und Faserstammreste des Pferdeschweifhaares. Vergr. 240mal.

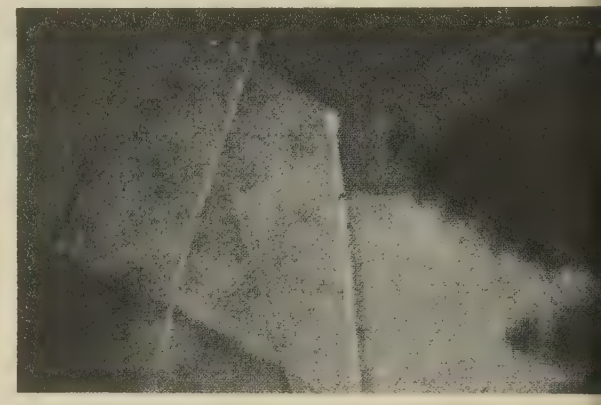


Fig. 21. Epidermismembran des Stachelschweinstachels. Vergr. 240mal.

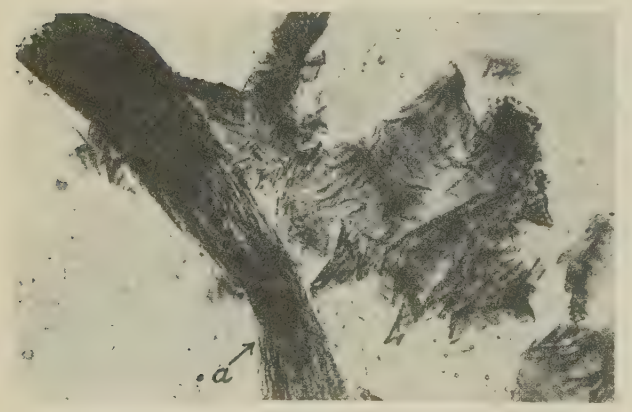


Fig. 22. Epidermismembrantetzen bei der Formolyse oxydativ geschädigten Menschenhaares. a = Faserstamm. Vergr. 120mal.

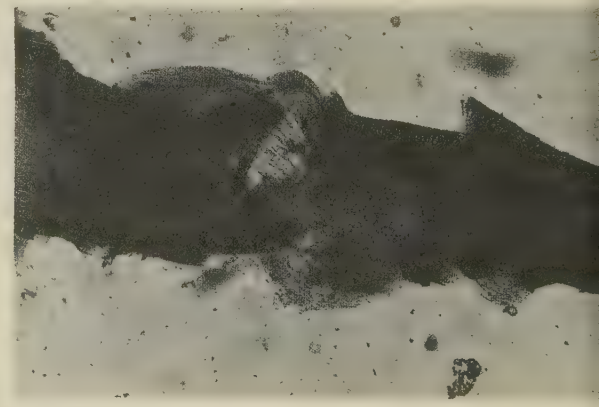


Fig. 23. Wie Fig. 22; Faserstamm stark gequollen. Vergr. 240mal.

Sehr interessant war die Reaktion des Formaldehyds auf ein durch oxydative Bleiche geschädigtes Menschenhaar. Obwohl unter dem Mikroskop keine wesentlichen Zerstörungen wahrgenommen werden konnten, ergab die Formolyse schon nach 30 Minuten langer Dauer ein wesentlich anderes Bild als bei einer normalen, ungestörten Faser. Durch die Bleichwirkung war die Epidermismembran weitgehend geschwächt, zum Teil zerstört, so daß sie bei der Formolyse nicht als zusammenhängender Schlauch restierte, sondern sich in Fetzen um den gequollenen Faserstamm legte.

Die Formolyse der tierischen Faser führt also zu einem Abbau des Faserstammes und zu einer Härtung und damit Isolierung der Epidermismembran. In welcher Weise diese Härtung vor sich geht, ob Vernetzungen am Tyrosinmolekül eintreten, steht bisher nicht fest. Es werden jedenfalls die gegen Alkali labilen Bindungen so verändert, daß eine Hydrolyse durch Alkali nicht mehr in der ursprünglichen Form auftreten kann. Es läßt sich der Schluß ziehen, daß die Stabilisierung der Faser gegen Alkali durch Formaldehyd nicht im Faserstamm zu suchen ist, sondern vor allem und vielleicht ausschließlich in der Epidermismembran. Auch das färberische Verhalten formalisierter Wolle trägt dieser Anschauung Rechnung.

Es ist weiterhin anzunehmen, daß auch die Reservierungsvorgänge der Wolle, z. B. die Behandlung mit Essigsäureanhydrid, in erster Linie in einer Änderung der Membraneigenschaften zu suchen sind.

Das Ziel weiterer Arbeiten muß sein, die histologische Trennung der verschiedenen tierischen Faserbausteine so durchzuführen, daß eine möglichst geringe Schädigung oder Veränderung auftritt. Wir wissen jetzt, daß das Bauprinzip der Faser sich in der Natur immer wiederholt. So kann man den Bau der Wollfaser mit dem Bau der Rute oder des Baumes vergleichen. Der Faserstamm entspricht dem Baumstamm, die Epidermismembran ist die Bastzone, die Schuppenzellen stellen die Rinde dar. Es ist anzunehmen, daß die Stoffwechselvorgänge im Haar in der Epidermismembran verlaufen, wie sie in der Bastzone des Baumes vor sich gehen.

Der Faserstoffchemiker, der Färber und Veredler muß nunmehr die Existenz der Membran als gegeben annehmen und ihre Eigenschaften bei den Arbeiten berücksichtigen. Alle chemischen und physikalischen Schädigungen der Faser lassen sich in erster Linie als eine Schädigung der Membran erkennen. Schon frühere Erkenntnisse beweisen diese Tatsache, wie z. B. die Allwördensche Reaktion ein Maßstab für die Schädigung einer Faser sein soll. Auch kolloristische Phänomene sind zur Genüge bekannt, die sich zum Teil leicht als eine Schädigung der Membranzone erkennen lassen.

Die Membran besitzt eine beachtliche mechanische Festigkeit. So konnte durch Dehnungsversuche an Menschenhaar folgendes festgelegt werden:

Dehnt man ein Haar bis kurz vor dem Einreißen der Membran und entlastet es wieder, so soll dieses Haar eine Festigkeit von *xg* besitzen. Dehnt man ein Haar bis zum Einreißen der Membran und entspannt es wieder, so besitzt dieses Haar jetzt eine Reißfestigkeit von *xg* — 30 Proz. Die Dehnung ist in beiden Fällen die gleiche. Diese Messungen wurden an einer Vielzahl von Haaren durchgeführt und lagen alle im gleichen Verhältnis.

Veredlungsvorgänge, die zu einer Abnahme der Reißfestigkeit der Wolle führen, wie z. B. die Chlorierung, greifen in erster Phase die Epidermismembran an; denn auch hier tritt eine durchschnittliche Festigkeitsabnahme von 30 Proz. ein, und Untersuchungen haben ergeben, daß eine Schädigung des Faserstammes bei der Chlorierung nicht anzunehmen ist.

Inwieweit es möglich sein wird, bei neuen Veredlungs- und Färbeverfahren auf ihre Erhaltung Rücksicht zu nehmen, kann noch nicht ausgesagt werden. Für den Faserstoffsynthetiker liegt der Anreiz darin, Kunstfasern ebenfalls mit einer Schutzzone zu schaffen, ein Problem, das bei der Kunstseideherstellung öfteren diskutiert worden ist.

Aus den neuen Reaktionen und Erkenntnissen der tierischen Faser ergibt sich ein neues Bauschema, das, wie das Fig. 24 zeigt, in den histologischen Bau der Faser als neues Bauprinzip die Epidermismembran aufnimmt.

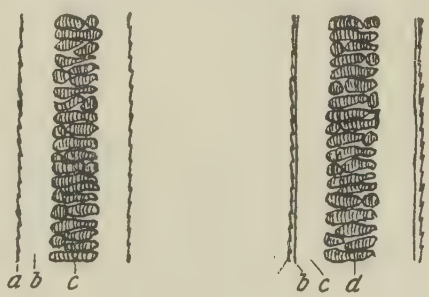


Fig. 24

Zusammenfassung.

Bei dem Studium chemischer und färberischer Vorgänge an tierischen Haaren wurde die Existenz eines unter der Schuppenschicht liegenden histologischen Bausteines erhärtet und mikro-

skopisch festgelegt. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf tierisches Haar war es möglich, Faserstamm und Epidermismembran voneinander zu trennen und letztere der chemischen und mikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen. Der Epidermismembran wird entgegen bisherigen Anschauungen eine Membranstruktur zugeschrieben.

Die Epidermismembran steuert alle chemischen und physikalischen Vorgänge. Sie stellt einen biologischen Schutz für das tierische Haar dar.

Aus dem Forschungslaboratorium der Elektrochemischen Werke München A. G., Höllriegelskreuth.

Über Faserschädigungen beim Bleichen.*)

Von Eugen Klenk (Höllriegelskreuth). (Eingegangen am 28. Mai 1944)

Durch die in den vergangenen 20 Jahren durchgeführte Faserforschung, und zwar sowohl der klassischen Naturfasern — Baumwolle, Wolle und Bastfasern — als auch der Kunstfasern — Kunstseide, Zellwolle und Eiweißfaser — ist es ohne Zweifel gelungen, auch die praktische chemische Textilveredlung, insbesondere das Bleichen, zu vereinfachen und zu verbessern. An Hand der Erkenntnisse der Faserforschung über den Aufbau der natürlichen und künstlichen Gespinstfasern sind die chemischen Untersuchungsmethoden für Gespinstfasern immer mehr verbessert worden, so daß es möglich ist, Faserschädigungen vielfach schon im Anfangsstadium zu erkennen. Dadurch ist dann wieder die Möglichkeit gegeben, die angewendeten Bleichmethoden gegebenenfalls abzuändern.

Die auf breiter Grundlage durchgeführte Einführung der chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden in die praktische Bleichereitechnik, wie Gehaltsbestimmung der Bleichflotten und auch der Nebenbehandlungsflotten, Bestimmung der Alkalität bzw. Azidität oder besser der Wasserstoffionenkonzentration (p_H-Wert) usw. haben zu einer weitgehenden Beseitigung von grundsätzlichen Fehlern geführt. Die Aufklärung der eigentlichen Bleichvorgänge selbst durch zahlreiche Forscher war hinsichtlich der Faserschonung besonders fruchtbar. Es seien hier als Beispiele folgende Untersuchungen angeführt:

Reaktionskinetik der Hypochlorit- und der Peroxydbleiche;

Abhängigkeit der Bleichgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, von der Temperatur, von Stabilisatoren und Katalysatoren;

Umsetzung der Hypochlorite und Peroxyde mit den auf der Faser befindlichen Naturfarbstoffen und Faserbegleitsubstanzen. Hier sei das Problem der Chloraminbildung in proteinhaltigen Fasern wie Baumwolle und Bastfasern erwähnt.

In den vergangenen Jahren sind unter Führung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau und des Leiters der Abteilung Textil, Herrn Dr. Eisenhut, unter Verwertung der neuesten Erkenntnisse in vorbildlicher Zusammenarbeit mit der Wirtschaftsgruppe Textilindustrie, den Deutschen Forschungsinstituten für Textilindustrie und den Versuchssationen der Bleichmittelhersteller verbindliche „Richtlinien für das Bleichen ohne Faserschädigung von Baumwolle, Zellwolle, Kunstseide, Flockenbast und Ramie sowie deren Mischungen“[1]) aufgestellt worden, deren Durchführung ohne Zweifel große Erfolge auf dem Gebiet der Faserschonung gebracht hat, eine im Kriege äußerst beachtliche Leistung.

Wenn trotzdem die Probleme der Faserschonung bzw. Faserschädigung beim Bleichen noch sehr akut sind, so hat dies verschiedene Ursachen. Dem Bleicher werden durch Schaffung neuer Kunstfasern, deren Bleicheigenschaften nicht bekannt sind, und insbesondere durch die Herstellung der verschiedenartigsten Mischgespinste ständig neue Probleme gestellt. Das Problem des Bleichens von Zellwoll-Baumwollmischgespinsten ist als gelöst zu betrachten, ebenso im großen und ganzen das Bleichen von Zellwoll-Wollgespinsten. Ungelöst ist dagegen das Problem des Bleichens von Zellwoll-Bastfasermischgespinsten; hier soll die an sich empfindlichere Kunstfaser mit der relativ schwer bleichbaren, aber widerstandsfähigen Bastfaser ohne Schädigung gebleicht werden. Bei Zellwoll-Flockenbast kann die Sache dadurch umgangen werden, daß man den Flockenbast in der Flocke vor dem Zumischen zur Zellwolle bleicht. Viel schwieriger liegen dagegen die Verhältnisse bei Mischgespinsten aus Zellwolle und Flachslangfaser.

Es kommen jedoch nicht nur neue Fasern zur Veredlung bzw. zum Bleichen, sondern es werden auch neue Bleichmittel in den Handel gebracht. So ist z. B. als ein grundsätzlich neues Bleichmittel das Natriumchlorit anzusehen, dessen Einführung bevorsteht. Es ist zwar schon seit längerer Zeit bekannt, daß man Zellulosefasern mit Chlordioxyd bleichen kann, ein techni-

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitstagung des Instituts für Kunstfaserforschung der Technischen Hochschule München am 24. 3. 1944.

[1]) Anweisung Nr. 60/42 d. L. d. W. Gr. Textil und Richtlinien d. W. Gr. Textil.

sches Chlorit stand aber bis jetzt noch nicht zur Verfügung. Außer den Bleichmitteln selbst kommen auch Stabilisatoren in den Handel, die vom Bleicher leider erst auf ihre tatsächliche Eignung geprüft werden müssen. Obwohl auf diesem Gebiet sehr viel gearbeitet worden ist, ist es noch nicht gelungen, Stabilisatoren zu finden, die die Wirkung der Magnesiumsilikat-Stabilisierung in Peroxydbleichbädern bzw. bei schwächeren Bedingungen die Wirkung der Natriumpyrophosphat-Stabilisierung erreichen. Auch die Ausnützung von Katalysatoren für die Technik des Bleichens bleibt immer noch ein interessantes Problem.

Eine gewisse Verwirrung entsteht auch dadurch, daß öfters Veröffentlichungen erscheinen, in denen aus rein wissenschaftlichen Versuchen Schlüsse für das Bleichen von Textilfasern gezogen werden, die nicht berechtigt sind, weil bei diesen Untersuchungen die tatsächlichen Bedingungen des Bleichens nicht berücksichtigt wurden. Die Erforschung aller Vorgänge beim Bleichen ist noch lange nicht abgeschlossen. Die Bleichereitechnik ist insofern auch etwas komplizierter, als man hierbei 5 Grundmomente zu beachten hat:

1. den Faserstoff mit den Faserbegleitsubstanzen. Nachdem allmählich die Erkenntnis durchgedrungen ist, daß die Faserbegleitsubstanzen für den Gebrauchswert einer Faser von entscheidendem Einfluß sind, ergeben sich hier für den Bleicher schwierige Probleme, da er ja nur einen Teil der Faserbegleitsubstanzen, und zwar diejenigen, die für den Gebrauchswert nachteilig sind, entfernen soll;
2. das Bleichmittel;
3. die mechanische Einwirkung durch die Art der Bleichapparatur;
4. das Werkstoffproblem in der Bleichapparatur;
5. das Betriebswasser.

Die Probleme werden noch dadurch erschwert, daß Veränderungen im Bau der Fasermoleküle nicht immer mit einer Gebrauchswertverminderung parallel gehen. So sind z. B. geringfügige Änderungen in der chemischen Zusammensetzung und im Aufbau der Wolle noch keineswegs geklärt. Es sei daran erinnert, daß z. B. beim Behandeln von Wolle in heißem Wasser von 50° C eine Änderung des Schwefelgehalts festgestellt werden kann, die aber noch zu keinerlei Gebrauchswertverminderung führt.

Das Bleichen kommt vielfach immer wieder dadurch in Mißkredit, daß beim Bleichprozeß selbst oftmals Schäden sichtbar werden, die ihre Ursache in fehlerhaftem Rohmaterial und Mängeln der mechanischen Fertigung haben, also Ursachen, auf die der Bleicher nachträglich keinen oder nur geringen Einfluß ausüben kann.

Ich möchte im folgenden über einige Faserschädigungen berichten, und zwar nicht über Schädigungen, die auf Nichteinhalten der an sich bekannten und erforschten Bleichbedingungen beruhen, sondern über solche, die ihre Ursachen in versteckten, schwer erkennbaren Mängeln hatten. Zum besseren Verständnis sei hier eingeschaltet, daß man die chemischen Faserschädigungen beim Bleichen in 2 große Gruppen einteilen kann, und zwar:

Faserschädigungen durch Überoxydation infolge Nichteinhalten der für die bekannten Bleichmittel erforschten günstigsten Bleichbedingungen, wie z. B. durch zu hohe Bleichmittelkonzentration, zu hohe Bleichtemperatur und die dadurch bedingte Erhöhung der Bleichgeschwindigkeit.

Es ist dies ein Punkt, auf den nicht oft genug aufmerksam gemacht werden kann. Es ist viel zu wenig bekannt, daß z. B. bei der Hypochloritbleiche die Erhöhung der Bleichtemperatur um wenige Grade bereits zu einer Verdoppelung der Bleichgeschwindigkeit führen kann.

Es gehören zu dieser Gruppe noch die Faserschädigungen durch Nichteinhaltung des günstigsten p_H-Wertes, durch ungenügende Stabilisierung, insbesondere der Peroxydbleichbäder und durch zu lange Bleichdauer.

Alle diese Mängel sind verhältnismäßig leicht abzustellen, da hierfür ja Meßmethoden vorhanden sind.

Die zweite Gruppe umfaßt die Faserschädigungen durch Überoxydation auf Grund von katalytischen Einflüssen, und zwar durch Katalysatoren im Bleichgut, auf dem Bleichgut, im Betriebswasser, im Heizdampf bei direkter Heizung und in der Apparatur.

Diese Mängel sind oft viel schwerer zu beseitigen. Es handelt sich hier in erster Linie um Katalyse durch Metalle bzw. Metallverbindungen. In der Bleichereitechnik kommen hierbei folgende Metalle in Frage: Eisen, Mangan, Kupfer und Kobalt. Die Abhängigkeit der Wirkung dieser Katalysatoren von ihrer chemischen Form, ihrem Verteilungszustand und die Steigerung der katalytischen Wirkung bei Anwesenheit von mehreren Metallen bzw. Metallverbindungen ist zwar schon weitgehend erforscht, trotzdem ist es oftmals schwierig, solche Faserschädigungen zu vermeiden.

Als weitere Katalysatoren sind zu nennen: Enzyme und Fermente aus Pilzen und Bakterien, die sich manchmal auf Baumwolle, Flachsfasern und Wolle, seltener auf Kunstfasern befinden.

Es sei hier eingeschaltet, daß wir bei unseren Untersuchungen außer den allgemeinen Prüf-

methoden folgende chemische Untersuchungsmethoden angewendet haben

Für Baumwolle.

Als qualitative Prüfung:

die Krais-Markertsche Quellungsreaktion[2]) mit Quellung in 15proz. Natronlauge;

das Verhalten gegen ammoniakalische Silbernitratlösung[3]);

das Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin[4]).

Als quantitative Prüfung

wurde die Messung der Viskosität von Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak bzw. des Durchschnittspolymerisationsgrades nach der Methode von Staudinger in der neueren Modifikation von Eisenhut und Zimmermann[5]) ausgeführt. Durch diese Methode sind die früher üblichen quantitativen Prüfungen, wie Abkoch-, Silber- und Kupferzahl, abgelöst worden.

Für Zellwolle und Kunstseide.

Als qualitative Prüfung:

Verhalten gegen ammoniakalische Silbernitratlösung[6]) (nach vollständiger Entschwefelung); Verhalten beim Quellen in Natronlauge von 18° Bé.

Als quantitative Prüfung:

die Messung der Viskosität bzw. des Durchschnittspolymerisationsgrades nach der Kupferoxydammoniak-Methode oder meist nach der neuen, für die Praxis ausreichenden, von Eisenhut, Schwarz und Zimmermann ausgearbeiteten Natronlauge-Methode[7]).

Für die wesentlich schwierigere chemische Prüfung von Bastfasern wurde die Löslichkeitszahl nach Nodder[8]) in einer etwas modifizierten Form angewendet. Die Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von Bastfasern durch Lösen in Kupferoxydammoniak stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, weil ein Teil der Faserbegleitsubstanzen, und zwar in wechselnden Mengen, in Kupferoxydammoniak nicht löslich ist.

Für Wolle.

Als qualitative Prüfmethoden wurden die Quellungsreaktion nach Krais-Viertel[9]), die Biuretreaktion[10]) und die Diazoreaktion nach Pauli[11]) ausgeführt.

Als quantitative Prüfung wurde die Bestimmung des löslichen Stickstoffs[12]), des Schwefel-[13]) und Zystingehaltes[14]) und außerdem noch die Bestimmung der Alkalilöslichkeit[15]) vorgenommen.

Dazu ist aber zu bemerken, daß die angeführten quantitativen Methoden noch in keiner Weise befriedigen.

Neben den chemischen Prüfmethoden erfolgte die übliche mechanische Faserprüfung durch Bestimmung der Trocken- und Naßreißfestigkeit und insbesondere der Dehnung. Leider war es uns nicht möglich, Einzelfaserfestigkeitsmessungen vorzunehmen. Die Mitheranziehung der mechanischen Faserprüfmethoden ist, wie schon mehrfach veröffentlicht wurde, nach wie vor außerordentlich wichtig, denn es darf hier nicht verschwiegen werden, daß die chemischen Prüfmethoden noch gewisse Mängel aufweisen, die manchmal sichere Schlüsse auf den Faserzustand nicht zulassen. So ergeben sich beispielsweise bei Viskositäts- bzw. Durchschnittspolymerisationsgradmessungen manchmal Schwierigkeiten, weil ein Teil der Faserbegleitsubstanzen nicht in Lösung geht. Wir haben z. B. schon vor Jahren festgestellt, daß es außerordentlich schwierig ist, Viskositätsmessungen von ostindischer Baumwolle zu machen. Ab und zu findet man auch bei Spezialzellwollen Löseschwierigkeiten in Kupferoxydammoniak bzw. Natronlauge. Auf die Schwierigkeiten der chemischen Wollprüfung wurde bereits hingewiesen.

Auf Grund der neueren Erkenntnisse wurde die Trocken- und Naßfestigkeit eines Faser-

[2]) H. Markert, Mschr. Text.-Ind. **1933**, 13f., 33f und 54f.

[3]) H. Sommer und H. Markert, Mschr. Text.-Ind. **1931**, 132 und 173; P. Heermann, Färber. und textilchemische Untersuchungen, 7. Auflage (Berlin 1940), 348.

[4]) P. Heermann, loc. cit., S. 350.

[5]) E. Schwarz und W. Zimmermann, Melliands Textilber. **10**, 525 (1941); W. Zimmermann, Melliands Textilber. **23**, 73 (1942).

[6]) Siehe Fußnote 3.

[7]) Siehe Fußnote 5.

[8]) Nodder, The Linnen Ind. Research Association (Mai 1931).

[9]) P. Krais und O. Viertel, Mschr. Text.-Ind. **1933**, 153ff.; Forschg.-H. 14 und 15, Dtsch. Forschg.-Inst. Dresden **1933**, 47 und 68; W. Schramek, Mschr. Text.-Ind. **1935**, 189.

[10]) A. Kertesz, Z. angew. Chem. **1919** I, 169; H. Sommer, Leipziger Mschr. Text.-Ind. **1927**, 97f.; M. Becke, Lehnes Färberztg. **1912**, 45.

[11]) H. Pauly und A. Binz, Z. Farben- u. Text.-Ind. **1904**, 373f.; H. Mark und H. v. Brunswik, Beiträge zur Kenntnis der Wolle (Berlin 1925), 38f.; H. Pauly, Z. physiol. Chem. **1904**, 508ff.; C. Rimington, J. Text.-Ind. **1930**, 238/39.

[12]) P. Krais und V. Schleber, Forschungsh. Dtsch. Forsch.-Inst. Textilind. Dresden, **1933**, H. 15, 28; Leipziger Mschr. Text.-Ind. **1929**, 165ff., 211ff.

[13]) A. L. Smith und M. Harris, J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 309 (1936).

[14]) A. Schöberl, P. Rambacher, Klepzigs Text.-Ztg. **1939**, 371.

[15]) A. L. Smith und M. Harris, Bur. Standards J. Res. **16**, 301, 309 (1936); E. Elöd, Melliands Textilber. **7**, 360 (1942).

materials in der Weise nachkontrolliert, daß man das zu prüfende Gespinst je nach seiner Natur einer entsprechenden alkalischen Nachbehandlung unterwarf.

Erst auf diese Weise ist es möglich, Faserschädigungen aus der Trocken- und Naßfestigkeitsbestimmung einigermaßen einwandfrei zu erkennen.

a) Zur Prüfung lag ein Nähzwirn aus Viskosekunstseide vor. Auf Grund der vorher erwähnten qualitativen Reaktionen konnte nicht mit Sicherheit auf eine Faserschädigung geschlossen werden. Die Abnahme der Trocken- und Naßreißfestigkeit war jedoch bereits übernormal. Die DP-Bestimmung nach der Natronlaugemethode ergab folgende Werte:

roh	379	
gebleicht	332	S-Faktor 0,8.

Nach diesem Befund war das Nähgarn als geschädigt zu bezeichnen. Die Nachprüfung ergab, daß der Zwirn nach dem Peroxyd-Einbadbleichverfahren mit Silikatstabilisierung gebleicht worden war. Die Bleichbedingungen — Konzentration, Alkalität bzw. p_H-Wert, Stabilisierung, Bleichtemperatur und Bleichdauer — wurden jedoch in Ordnung befunden. Das Betriebswasser war nach einer früheren Untersuchung einwandfrei.

Interessanterweise hatte die Firma mit demselben Zellwollzwirn auch eine Vergleichsbleiche mit Natriumhypochlorit durchgeführt. Die DP-Bestimmung dieses Materials nach der Natronlaugemethode ergab folgende Werte:

roh	382	
gebleicht	336	S-Faktor 0,8.

Also auch bei der Hypochloritbleiche war das Material einwandfrei geschädigt worden. Die Überprüfung der betrieblichen Bleichbedingungen ergab keinen Anhaltspunkt für eine Schädigung. Es bestand deshalb der Verdacht, daß die Faserschädigung auf katalytische Einflüsse zurückzuführen war. In der Asche des rohen und gebleichten Zwirns konnte neben Eisen, das ja fast immer in Spuren vorhanden ist, auch Kupfer einwandfrei nachgewiesen werden.

Dieser Fall ist besonders interessant, weil eine ordnungsmäßig durchgeführte Peroxyd- und Hypochloritbleiche zu denselben Abnahmen im Durchschnittspolymerisationsgrad führte. Es wird ja meist angenommen, daß die Chlorbleiche nicht so katalyseempfindlich ist wie die Peroxydbleiche. Diese Auffassung, die nur bedingt richtig ist, entsteht zum Teil dadurch, daß bei der Peroxydbleiche katalytische Einflüsse meist durch eine stärkere Sauerstoffentwicklung sichtbar werden, während bei der Hypochloritbleiche zunächst keine sichtbaren Merkmale vorhanden sind. Bei der Hypochloritbleiche kann man katalytische Einflüsse während des Bleichvorganges am ehesten noch durch einen raschen Rückgang der Alkalität bzw. der Wasserstoffionenkonzentration durch die rasche Bildung von sauren Oxydationsprodukten feststellen.

Leider konnte in diesem Fall nicht festgestellt werden, ob die Katalysatoren bereits im Rohmaterial eingeschlossen waren oder ob sie erst beim Spinn- bzw. Zwirnprozeß auf die Faser gekommen sind. Es wurde von uns die Beobachtung gemacht, daß hochnaßfeste Zellwollen, die nach dem Streckspinnverfahren hergestellt waren, vielfach bleichempfindlicher sind als normale Viskosezellwollen. Bei den aufgetretenen Schädigungen konnten in den meisten Fällen Spuren von Kupfer in den hochnaßfesten Zellwollen nachgewiesen werden. Es wäre noch zu klären, ob diese Feststellung ihre Ursache in der Apparatur hat.

An sich könnte die in dem beschriebenen Fall aufgetretene Faserschädigung dadurch verhindert werden, daß der Kupfer- und auch der Eisengehalt durch Vorsäuern mit Salzsäure oder durch eine Behandlung mit komplexsalzbildenden Phosphaten so weit erniedrigt wird, daß katalytische Störungen unter den üblichen Bedingungen nicht mehr auftreten. Normalerweise wird man aber diese zusätzliche Behandlung bei Viskosezellwolle nicht durchführen, da hierzu ja keine direkte Veranlassung besteht.

b) Daß Kupferkunstseide bzw. -zellwolle fast stets Kupfer enthält, ist leider eine Tatsache, die aber wenigstens schon bekannt ist. Nach unseren Untersuchungen ist der Kupfergehalt allerdings sehr wechselnd. Es wurden von uns Mengen zwischen 0,4 und 1,3 mg Cu in 100 g Fasermaterial festgestellt. Bei Fasern, die über 0,7 mg Cu in 100 g Fasermaterial enthalten, ist bei der Bleiche mit Sicherheit eine mehr oder minder große Faserschädigung zu erwarten. Es wurde deshalb schon in den „Richtlinien für das Bleichen" vorgeschrieben, daß Kupferseide zweckmäßigerweise mit Salzsäure vorbehandelt wird, um den Kupfergehalt so weit wie möglich zu erniedrigen. Wie ungünstig sich ein höherer Kupfergehalt in Kupferkunstseide auswirken kann, zeigt folgendes Beispiel.

Zur Prüfung war ein Mischgewebe vorgelegt worden, dessen Kette aus Viskosekunstseide, der Schuß aus Bembergkunstseide bestand. Die Vorprüfung deutete auf eine oxydative Schädigung hin. Der Durchschnittspolymerisationsgrad nach der Natronlaugemethode wurde in diesem Fall nur vom Kettfaden, also der Viskosekunstseide, mit folgendem Ergebnis festgestellt:

roh	247	
gebleicht	216	S-Faktor 1,1.

Danach war der Viskosekunstseide-Kettfaden bereits erheblich geschädigt. Die Nachprüfung ergab, daß das Material einer normalen Hypochloritbleiche unterworfen worden war. Die Bleichbedingungen waren in Ordnung. Der festgestellte Chlorverbrauch war sehr mäßig; er betrug nur 0,21 Proz. wirksames Chlor vom Fasergewicht. Bei dieser Untersuchung ist nun die Feststellung interessant, daß durch den Kupfergehalt des Schußfadens auch der Kettfaden, der aus Viskosekunstseide bestand, stark in Mitleidenschaft gezogen worden war.

c) Vielfach wird Kupferzellwolle wegen ihrer sonst sehr günstigen Eigenschaften mit Wolle versponnen. In den gegenüber Zellwoll- oder Baumwollbleichflotten relativ hochkonzentrierten Woll-Peroxydbleichbädern wirkt sich der katalytische Einfluß des in der Kupferzellwolle in wechselnden Mengen enthaltenen Kupfers besonders ungünstig aus. Es sei hier aber vorweg genommen, daß unsere eingehenden Untersuchungen ergeben haben, daß man unter bestimmten Bedingungen auch die Bleiche von Mischgespinsten aus Kupferzellwolle und Wolle ohne praktische Schädigung der Zellwolle und Wolle durchführen kann, wenn man einerseits eine Vorbehandlung des Zellwoll-Wollmischgespinstes in einer Flotte mit 1 ccm Schwefelsäure konz. p/l bei einer Temperatur von 40—45° C vornimmt. Durch zahlreiche Untersuchungen konnten wir nachweisen, daß durch diese Behandlung der ursprüngliche Kupfergehalt in der Kupferzellwolle bis zu 75 Proz. erniedrigt werden kann. Die Wirkung des Restkupfergehaltes in solchen Gespinsten bleibt aber manchmal immer noch so hoch, daß in natriumpyrophosphatstabilisierten Wollbleichbädern ein übernormaler Rückgang des Wasserstoffsuperoxydgehalts festgestellt werden muß, der in der Regel mit einer Schädigung der Zellwolle und Wolle verbunden ist.

Gegenüber diesen katalytischen Resteinflüssen ist ein vollkommener Schutz dadurch erreichbar, daß man andererseits für diese Mischgespinste die Magnesiumsilikat-Stabilisierung anwendet. Aus unseren Untersuchungen möchte ich folgendes Beispiel anführen:

In einer Bleichflotte mit

20 ccm H_2O_2 40 Vol.-Proz.,
2,5 g Natriumpyrophosphat krist.
0,25 ccm Ammoniak, spez. Gew. 0,91

pro Liter und einem ursprünglichen, während der Bleiche konstant gehaltenen p_H-Wert von 8,5 wurde 2 Stunden nach dem Einbringen eines Cuprama-Zellwollgarns 56/2 ein H_2O_2-Rückgang um 87 Proz. festgestellt. Hierbei war, wie bereits die qualitative Untersuchung ergab, eine erhebliche Schädigung der Zellwolle eingetreten. Wenn dasselbe Material einer Schwefelsäurevorbehandlung unterworfen wurde, betrug der Rückgang nur noch 21 Proz. Bei Anwendung der Silikatstabilisierung sank der H202-Rückgang auf 6,5 Proz. des Ansatzes, was etwa dem Normalverbrauch bei einer Bleiche von an sich schon hellem Material entspricht.

Die Bedeutung der richtigen Stabilisierung beim Verarbeiten von Katalysatoren enthaltendem Material wird durch diese Zahlen klar beleuchtet. Die bei diesen Versuchen verwendete Cuprama-Zellwolle wurde wegen der beim Bleichen festgestellten außerordentlich starken Katalysewirkung noch einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Dabei ergab es sich, daß diese Cuprama-Zellwolle außer Kupfer und Eisen auch noch Kobalt enthielt, und zwar betrug der Kupfergehalt 1,1 mg Cu in 100 g Fasermaterial; der Kobaltgehalt wurde mit 0,7 mg festgestellt, während Eisen sogar in einer Menge von 2,5 mg Fe vorhanden war. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß der festgestellte Eisengehalt bei weitem nicht so gefährlich ist wie Kupfer oder gar Kupfer in Verbindung mit Kobalt. Die außerordentlich starke katalytische Wirkung ist in erster Linie auf die Mitanwesenheit von Kobalt zurückzuführen. Erfreulicherweise konnte festgestellt werden, daß durch die vorher beschriebene Vorbehandlung mit Schwefelsäure der Kobaltgehalt fast restlos verschwindet.

d) Die Empfindlichkeit von spinnmattierter Kunstseide und Zellwolle gegenüber Bleichflotten wurde schon frühzeitig erkannt. Unsere Untersuchungen haben zwar ergeben, daß der katalytische Einfluß des Titandioxyds für sich allein nicht so groß ist wie man in der Regel annimmt. Die Bildung von labilen Titanperoxyden scheint unter den Bedingungen der Betriebsbleiche im allgemeinen nicht so leicht vor sich zu gehen. Der katalytische Einfluß wird aber außerordentlich erhöht, wenn die Spinnmattierung noch Spuren von Kupfer enthält. Auch bei spinnmattiertem Material soll, insbesondere wenn sich dieses in Gespinsten mit Wolle befindet, nur die starke Silikatstabilisierung angewendet werden, wie folgende Zahlen zeigen:

Beim Bleichen von Sydomat-Kunstseide in Wollbleichbädern wurde bei Anwendung der Natriumpyrophosphatstabilisierung ein Wasserstoffsuperoxydverbrauch von 10,7 Proz. des Ansatzes, nach einer Vorbehandlung mit Schwefelsäure, wie vorher beschrieben, ein Verbrauch von 7,2 Proz. festgestellt. Wenn dasselbe Material in silikatstabilisierten Wollbleichbädern behandelt wurde, sank der Verbrauch auf 2,0 Proz. Die Untersuchung des Fasermaterials nach der Natronlaugemethode ergab einen S-Faktor von nur 0,3. Die Bleiche war also einwandfrei. Die

Spinnmattierung mit Titandioxyd ist bekanntlich ein sehr umstrittenes Kapitel, und es sind hier noch offene Probleme vorhanden.

Zu diesen Untersuchungen über Katalyseschäden durch Metalle bzw. Metallverbindungen sei eingeschaltet, daß es manchmal gar nicht leicht ist, solche Schädigungen durch Versuche zu rekonstruieren. Besonders bei Laboratoriumsversuchen sind die Zersetzungen der Bleichflotten und die festgestellten Faserschädigungen oft so gering, daß sie überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Es ist dann so, daß die Konzentration des vorhandenen Katalysators einen gewissen Schwellenwert noch nicht erreicht hat. Er bleibt wirkungslos, während unter prozentual gleichen Bedingungen in der Praxis bereits sehr erhebliche Faserschädigungen festzustellen sind. Das ist auch der Grund für die manchmal in der Praxis auftretenden spontanen Zersetzungen von Bleichbädern und damit verbundenen starken Faserschädigungen. Katalysatoren enthaltende Spinnmaterialien dürfen deshalb nicht auf sogenannten stehenden Bädern gebleicht werden, da in solchen Bädern mit der Zeit eine Anreicherung der Katalysatoren eintritt.

Die Vorgänge der Metallkatalyse von Hypochlorit- und Peroxydlösungen, insbesondere durch die Katalysatoren Eisen, Mangan, Kupfer und Kobalt sind zum Teil schon weitgehend durch die grundlegenden Arbeiten von Wieland und Manchot erforscht. Die Verhältnisse in der Bleichereitechnik werden aber durch die Nebenreaktionen mit ausgelaugten Faserbegleitsubstanzen und Faserabbauprodukten, ferner durch die vorübergehende Bildung von Schutzschichten oder direkten Niederschlägen aus den Zusätzen der Bleichflotten sehr verkompliziert.

e) Eine andere Art von Katalyseschäden, und zwar die durch Enzyme und Fermente bzw. Bakterien und Pilze ist viel seltener. Die Prüfung eines gebleichten Baumwollgewebes ergab einwandfrei eine oxydative Faserschädigung. Die damals von uns durchgeführte Bestimmung der Kupferoxydammoniakviskosität zeigte einen starken Abfall. Katalysatoren in oder auf der Faser konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Bleiche des Baumwollgewebes war nach dem sogenannten Peroxyd-Zweibadverfahren unter Anwendung der normalen Magnesiumsilikatstabilisierung erfolgt. Im Betrieb wurde bereits ein etwas rascherer Rückgang des Wasserstoffsuperoxydgehaltes, besonders im ersten Peroxydbleichbad, festgestellt.

Die nachträgliche Überprüfung ergab, daß das Baumwollgewebe nach dem Entschlichten aus betrieblichen Gründen 2 Tage im Wasser liegen geblieben war, und zwar in einem Raum mit einer Temperatur von 20—25° C. Daraus wurde geschlossen, daß unter diesen Verhältnissen die Bildung von Bakterien- und Pilzablagerungen auf dem Baumwollgewebe eingetreten war. Durch Rekonstruktion der Bedingungen konnte ziemlich rasch nachgewiesen werden, daß sich unter den beschriebenen Verhältnissen tatsächlich Bakterien- und Pilzablagerungen auf dem Gewebe bildeten, die unter Umständen sehr stark katalytisch wirken können.

In solchen Fällen ist allerdings die katalytische Zersetzung der Bleichbäder so rasch, daß sie auffällt und die Bleichbehandlung selbst noch abgebrochen werden kann, bevor eine nennenswerte Faserschädigung eingetreten ist. Die Zersetzung eines Bleichbades geht nach unseren Feststellungen übrigens nicht immer unbedingt parallel mit der Faserschädigung. Es sei hier erwähnt, daß es nach unseren Untersuchungen sehr leicht ist, derartigen Bakterien- und Pilzbefall und die damit verbundene katalytische Schädigung zu verhindern, wenn man dem Wasser, in dem das Fasermaterial liegen bleiben muß, einfach 0,5—1 g Soda calc. p/l zusetzt.

f) Zum Schluß sei noch über eine Faserschädigung infolge ungenügender Stabilisierung berichtet. Die Prüfung des Durchschnittspolymerisationsgrades eines Viskosezellwollgewebes nach der Natronlaugemethode hatte sowohl für Kette als auch für Schuß einen Schädigungsfaktor von 0,9 ergeben. Es lag also eine einwandfreie und gleichmäßige Schädigung vor. Die Nachprüfung des Bleichverfahrens im Betrieb ergab, daß die Bleiche in Form einer Spezialnachbleiche mit Wasserstoffsuperoxyd im Seifenbad durchgeführt worden war. Es handelte sich hierbei um eine relativ schwache Nachbleiche mit nur 0,6 Proz. H_2O_2 40 Vol.-Proz. auf das Materialgewicht gerechnet. Das Bleichverfahren war in dem Betrieb schon lange auf der Haspelkufe durchgeführt worden. Die regelmäßig vorgenommenen Faserprüfungen haben stets günstige Werte gezeigt.

Zur Vergrößerung der Produktion wurde nun versucht, das Bleichverfahren in einem Steinzeugzirkulationsbleichapparat durchzuführen. Durch diese Feststellung war die Ursache der Faserschädigung klargelegt. Zahlreiche Substanzen, die kolloide Lösungen bilden, wie Seife, Eiweißkörper (z. B. Leim), ferner Zucker, Fettalkoholsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte usw. können Wasserstoffsuperoxydlösungen stabilisieren, jedoch nur unter bestimmten Bedingungen. Die Stabilisierwirkung ist bei allen diesen Produkten weitgehend abhängig von ihrem Dispersitätsgrad. Sobald dieser Dispersitätsgrad durch Temperaturerhöhung oder starke

Bewegung der Bleichflotte verändert wird, ändert sich auch die Stabilisierwirkung. Im vorliegenden Fall wurde der Dispersitätsgrad der Seifenlösung durch die Zirkulation mittels einer Zentrifugalpumpe (1400 Umdrehungen/Min.) derart verändert, daß die stabilisierende Wirkung der Seifenlösung fast aufgehoben wurde.

Durch dieses Beispiel wird dargelegt, daß man auch auf die Stabilisierung von Bleichbädern ein besonderes Augenmerk richten muß. Die eigentlichen Ursachen der Stabilisierwirkung der verschiedensten Stabilisatoren sind bis heute großenteils noch nicht geklärt, und es stehen auch hier noch sehr viele Probleme offen.

Nachdem an einigen Beispielen gezeigt worden ist, wie Faserschädigungen beim Bleichen entstehen und wie sie, nachdem ihre Ursachen erkannt sind, vermieden werden können, soll zum Schluß dieser Ausführungen ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß es möglich ist, mit den heute gebräuchlichen Bleichverfahren sämtliche Textilfasern ohne nennenswerte Faserschädigung zu bleichen und daß das heute anfallende gebleichte Fasermaterial zum weitaus größten Teil auch keine Faserschädigung aufweist. Diese Tatsache wird durch die vorgeschriebene amtliche Kontrolle bestätigt. Zwar konnte man auch schon früher auf Grund praktischer Beobachtungen, Erfahrungen und Anwendung einfacher Untersuchungsmethoden ohne nennenswerte Faserschädigung bleichen. Eine generelle Sicherheit wurde aber erst durch die Auswertung und Übertragung der Erkenntnisse der Faserforschung und Erforschung der Vorgänge beim Bleichen auf die Bleichereitechnik erreicht.

Aus den angeführten Beispielen ist noch ersichtlich, daß es möglich wäre, auch die heute noch gelegentlich auftretenden Faserschädigungen beim Bleichen dadurch weitgehend zu unterbinden, wenn an das Kunstfasermaterial weitere Gütebedingungen geknüpft würden. So z. B. wäre es erforderlich, daß ein Mindest-Durchschnittspolymerisationsgrad vorgeschrieben würde. Ferner dürften die Kunstfasermaterialien keine katalytisch wirkenden Metalle bzw. Metallverbindungen enthalten. Gegebenenfalls wäre eine Höchstgrenze festzulegen. Solche Maßnahmen sind notwendig, weil der Empfindlichkeitsgrad der meisten Kunstfasern höher ist als der der Naturfasern. Es wird sicherlich möglich sein, Faserschädigungen noch weitgehender auszuschalten, wenn es durch systematische Forschung gelingt, die noch vorhandenen ungeklärten Probleme auf dem Gebiet der Bleicherei zu lösen.

Zusammenfassung.

Es wird dargelegt, daß durch eine systematische Auswertung der Erkenntnisse der Faserforschung Faserschädigungen beim Bleichen weitgehend vermieden werden können. An Hand einer Reihe von Untersuchungen wird über Faserschädigungen durch Katalyse berichtet. Dazu wird vorgeschlagen, solche Faserschädigungen durch Aufstellung entsprechender Gütebedingungen an das Kunstfasermaterial noch weitgehender auszuschalten.

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Weitere Untersuchungen über den Lösungszustand der Zellulose.*)

Von H. Erbring (München). (Eingegangen am 28. Mai 1944)

Eines der meist untersuchten Gebiete der physikalischen Chemie makromolekularer Substanzen ist die experimentelle wie theoretische Behandlung der Viskosität ihrer Lösungen. Bei der Mehrzahl dieser Untersuchungen ging es im wesentlichen darum, Konstitution und Natur der Lösungen der synthethischen wie natürlichen organischen hochmolekularen Stoffe zu erforschen. Die Ergebnisse dieser Forschungen, welche wir in erster Linie Staudinger und seiner Schule verdanken, haben zu Erkenntnissen geführt, die uns zu weitgehenden Aussagen über den Zustand dieser Stoffe in Lösung berechtigen. Diese Aussagen beziehen sich auf die Natur der verdünnten Lösungen. Die wissenschaftliche Erforschung des Lösungszustandes hochmolekularer Stoffe, insbesondere der natürlichen, wie der Zellulose und ihrer Derivate, in konzentrierten Lösungen, steht zum weitaus größten Teil noch offen. Konzentrierte Lösungen spielen aber bei diesen Stoffen zweifellos eine nicht minder wichtige Rolle, besonders bei Betrachtung technischer Probleme und besonders im Hinblick auf die wissenschaftliche Erforschung der Kunstfasern aus regenerierter Zellulose.

So ist es bis heute noch immer keineswegs geklärt, ob Zellulose, wenn man nicht nur extrem verdünnte Lösungen in Betracht zieht, sich bis zu den einzelnen Makromolekülen in Lösung dispergiert oder ob auch größere Aggregate noch vorhanden sind, deren Zahl und Größe abhängig ist von den gewählten Versuchsbedingungen. Die letztere Annahme ist deshalb berechtigt, weil

*) Nach einem Vortrag, gehalten auf der Arbeitstagung des Instituts für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München am 24. März 1944.

zahlreiche Beobachtungen an konzentrierteren Lösungen vorliegen, die nicht im Einklang stehen mit der Existenz einzelner Moleküle in diesen Lösungen.

So ist es zum Beispiel bekannt, daß die Viskosität gleichkonzentrierter Zelluloselösungen oft nicht den gleichen Wert aufweist, obwohl von Zellulosen gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades ausgegangen wird. Als Erklärung hierfür hat man u. a. herangezogen, daß bei Herstellung dieser Lösungen der native Charakter der Fasern sich noch bemerkbar macht, was seinen Ausdruck darin findet, daß infolge nicht gleichmäßiger Solvatisierungen der einzelnen Faserbereiche unvollkommene Lösungen vorliegen. Man kann aber auch den Standpunkt vertreten, daß diese „unvollkommenen Lösungen" das zwangsläufige Ergebnis der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen der zu lösenden oder gelösten Zellulosesubstanz sowie den Zelluloseketten selbst darstellen. Mit anderen Worten, die Zellulose vermag von vornherein je nach Konzentration, Rohstoff, Temperatur und Lösungsmittel auch mit größeren Faserbauelementen als nur den einzelnen Makromolekülen in Lösung zu gehen.

Diese Fragen zu klären, besitzt nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern ist, wie verständlich, auch für die Technik von Bedeutung. In erster Linie werden sich derartige Fragen naturgemäß anlehnen an Vorstellungen, die wir uns über den Aufbau von Viskoselösungen machen können. In der technischen Viskose können wir heute wohlbegründet einen Zustand der Zellulose annehmen, der infolge der von Anfang an fortschreitenden Reaggregation und des damit einhergehenden Verschwindens stark hydratisierter Xanthogenatgruppen charakterisiert ist durch das Vorliegen auch größerer Aggregate neben gleichzeitig vorhandenen Einzelmolekülen[1]). In dem Maße, wie die Xanthogenatgruppen abgespalten werden, verschwinden allmählich die Hydratationszentren, die einer Zusammenlagerung einzelner Kettenglieder zunächst noch hinderlich waren, so daß schließlich Haftpunkte entstehen und einzelne benachbarte Kettenglieder in eine Art „kristalline Anordnung" einschnappen können. Da dieser Reaggregationsprozeß in Viskosen technischer Konzentration bereits vom Beginn der Auflösung ab einsetzt, ist von Anfang an auch mit dem gleichzeitigen Vorhandensein derartiger Sekundäraggregate zu rechnen. Es ist aber ebenso anzunehmen, daß der Auflösungsvorgang in konzentrierteren Lösungen auch von vornherein zu Primäraggregaten führt, so daß in diesen Lösungen neben isolierten Makromolekülen auch Molekülaggregate anzutreffen sein werden.

In Lösungen anderer Zellulosederivate werden wir mit ähnlichen Vorstellungen rechnen dürfen, wenn auch fortschreitende Änderungen von Lösungsgleichgewichten hier nicht oder nur in geringem Maße auftreten. In höheren Konzentrationen stellen wir uns auch in diesen Lösungen größere Molekülkomplexe vor, die neben Einzelmolekülen mehr oder weniger beständig sind. Um diese Verhältnisse weiter zu ergründen, haben wir es für zweckmäßig erachtet, an derartigen Lösungen Untersuchungen durchzuführen mit dem Ziel, durch eine Variation des Lösungsvorgangs diesen verschiedenartigen Lösungszustand der Zellulose nachzuweisen.

Vor einigen Jahren hat I. Sakurada[2]) sich einmal die Frage vorgelegt: Löst sich Azetylzellulose molekular in organischen Flüssigkeiten? Er versuchte diese Frage dadurch zu entscheiden, daß er den Zelluloseester einmal in reinem Chloroform und anschließend Benzol, also einen Nichtlöser für Azetylzellulose, zufügte, das andere Mal die Zellulosesubstanz direkt in dem Lösungsmittelgemisch Chloroform—Benzol auflöste und die Viskositäten gleichkonzentrierter Lösungen miteinander verglich. Er fand, daß im ersteren Falle die Viskosität der Lösung regelmäßig niedriger lag als im letzteren. Er erklärt diesen Unterschied durch das stärkere Lösevermögen des reinen Chloroforms, wodurch eine höhere Destrukturierung des nativen Faserbaus erzielt wird, der nicht wieder regeneriert werden kann durch den nachträglichen Zusatz des Nichtlösers. Diese Befunde Sakuradas finden eine Stütze in Beobachtungen ähnlicher Art, die gleichfalls auf die besonderen Verhältnisse in konzentrierten Lösungen hinweisen. So wird von Staudinger hervorgehoben, daß die Viskosität einer Zellulosenitratlösung abhängig sein kann von ihrer Vorgeschichte. Es werden z. B. nicht Lösungen gleicher Viskositäten erhalten, wenn man einmal Nitrozellulose vom Polymerisationsgrad 800 bis 1000 direkt in Azeton auflöst oder ein andermal die gleiche Lösung durch Einengen einer sehr verdünnten Lösung herstellt[3]). Auch S. A. Glückmann[4]) hat noch in 3proz. Nitrozelluloselösungen ähnliche Unterschiede festgestellt. Er fand eine höhere Viskosität, wenn er den Zelluloseester direkt auflöste, als wenn er die gleiche 3proz. Lösung durch Einengen einer 0,3proz. im Vakuum herstellte. In diesem Zusammenhang

[1]) Siehe z. B. W. Schramek, Mitteilung des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie, Dresden **4**, 49 (1943).

[2]) I. Sakurada, Kolloid-Z. **61**, 50 (1932).

[3]) H. Staudinger, Cellulosechem. **20**, 14 (1942).

[4]) S. A. Glückmann, Acta Physicochim. URSS. **13**, 379 (1940).

sind des weiteren auch die Beobachtungen von Desmaroux und Mathieu[5]) von Interesse, die einen größeren Kristallisationsgrad bei Zellulosenitratfilmen feststellten, wenn diese durch Einengen 10proz. Lösungen erhalten werden, im Vergleich zu den aus beispielsweise 3proz. Lösungen erhaltenen. Alle diese Beobachtungen weisen somit darauf hin, daß je nach dem Lösungsmittel und je nach der Konzentration ein verschiedener Lösungszustand der Zellulose sich einstellt, wobei mit abnehmender „Güte" des Lösungsmittels oder zunehmender Konzentration an Zellulose das Lösungsgleichgewicht sich zugunsten übermolekularer Zelluloseeinheiten verschiebt.

Die nachfolgend mitgeteilten Ergebnisse knüpfen an die Beobachtungen Sakuradas an, die auf breiterer Grundlage in Zusammenhang mit verwandten Erscheinungen an Xanthogenatlösungen von uns nochmals untersucht wurden. Es gelangten verschiedene Azetyl- sowie Benzylzellulosen zur Verwendung. Im einzelnen verfuhren wir wie folgt: In der ersten Versuchsreihe lösten wir die Zelluloseprodukte in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und fügten nach eingetretener Lösung zunehmende Mengen Methylalkohol zu. In der zweiten Versuchsreihe legten wir das Flüssigkeitsgemisch Lösemittel-Methylalkohol von Anfang an vor und stellten auf gleiche Zellulosekonzentration ein. Der Methylalkohol wurde bei den ersten Versuchsreihen in solchen Anteilen zugefügt, daß noch keine Fraktionen der Zelluloseprodukte zur Fällung gelangten. Die Viskositäten der Lösungen beider Versuchsreihen wurden gemessen (Ubbelohde-Viskosimeter, Temperatur 20° C) und miteinander verglichen.

In jedem Falle erhalten wir höhere Viskositätswerte, wenn der Nichtlöser Methylalkohol dem Lösemittel von vornherein zugegeben wird. Diese höhere Viskosität ist auf das schwächere Lösevermögen des Methylalkohol bereits enthaltenden Lösungsmittelgemisches zurückzuführen. Daß insbesondere bei höheren Konzentrationen an Zellulose eine Abhängigkeit des Lösungszustandes von der Konstitution bzw. Zusammensetzung des Lösungsmittels besteht, ist eine bekannte Erscheinung. Von Erbring und Takei[6]) konnte diese bei Azetylzellulosen vor kurzem durch dielektrische Messungen in Verbindung mit Viskositätsmessungen eingehender untersucht werden.

Wird das Zellulosederivat dagegen zunächst im reinen Lösungsmittel gelöst und nachträglich Methylalkohol zugegeben, so sind die Viskositätswerte kleiner. Es kann dies bedeuten, daß bei Verwendung des reinen Lösungsmittels ein weitgehenderer Aufteilungsgrad unter Aufhebung gegebenenfalls noch vorhandener nativer Strukturen erzielt wird, die durch den nachträglichen Zusatz des Nichtlösers zur Lösung nicht oder nicht sofort wieder regeneriert werden. Stellen wir uns nach Hermans[7]) vor, daß in konzentrierten Zelluloselösungen sowohl aus räumlichen Gründen als auch als Folge der Kraftwirkungen zwischen den Teilchen Netzstrukturen sich ausbilden können, deren Haftstellen mehr oder weniger ständig wechseln können je nach der für ihre Loslösung aufzuwendenden Energie, so würden die beobachteten Viskositätsdivergenzen in der Weise deutbar sein, daß in den den Nichtlöser, also Methylalkohol, bereits von Anfang an enthaltenden Lösungsmitteln diese Assoziationen sich schon während des Lösungsvorgangs herausbilden, während bei einem nachträglichen Zusatz des Methylalkohols sich das Gleichgewicht erst aus der Lösung heraus einstellen muß. Legen wir derartige Assoziationsgleichgewichte zugrunde, so müssen wir daher annehmen, daß sich diese mit endlichen Geschwindigkeiten einstellen, die abhängig sind von den Bedingungen, die in der Lösung vorliegen. Wir kennen auch aus anderweitigen Beobachtungen, daß in konzentrierten Lösungen hochmolekularer Stoffe mitunter merkliche Zeiteffekte auftreten können, bis sich das Lösungsgleichgewicht einstellt. Neben anderen können auch gewisse synäretische Vorgänge an Gelen unter ähnlichen Gesichtspunkten betrachtet werden. Immerhin haben sich im vorliegenden Falle auch nach Tagen die beobachteten Viskositätsunterschiede noch nicht ausgeglichen.

Die experimentellen Befunde sollen an Hand einiger Diagramme geschildert werden. Die Fig. 1—3 beziehen sich hierbei auf Azetylzellulosen, die Fig. 4 und 5 auf Benzylzellulosen. Auf den Abszissen sind die Endzusammensetzungen der Lösungsmittel ausgedrückt in Gewichtsprozent Methylalkohol, auf den Ordinaten die η_{spez}/c-Werte angegeben. Die römischen Benennungen I, II und III bedeuten, daß die Ausgangskonzentrationen an Zellulosederivaten für die jeweiligen Kurvenpaare 1, 2 und 5 Proz. betrugen. Die oberen Kurven beziehen sich auf die Lösungen, bei denen der Methylalkohol vor Zugabe der Zellulosesubstanz zum Lösungsmittel gegeben wurde, die unteren entsprechen den mit einem nachträglichen Zusatz versehenen Lösungen.

Aus den Kurvenpaaren ist zu erkennen, daß die beschriebenen Viskositätsunterschiede um so ausgesprochener sind, je konzentrierter die Aus-

[5]) J. Desmaroux und M. Mathieu, C. R. Acad. Sci. **195**, 2053 (1932).

[6]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **94**, 312; **95**, 207, 322; **96**, 336 (1941).

[7]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **105**, 199 (1943).

gangslösung an Zellulose und je ausgeprägter der heteropolare Charakter des Zellulosederivats ist.

Dieser letztere Befund ist aus der Annahme der geschilderten Assoziationsvorgänge in diesen Lösungen her verständlich. Die Viskositätsunterschiede blieben bestehen, gleichgültig ob wir die Zellulosesubstanz vor dem Lösen einige Zeit mit dem Lösungsmittel vorquollen oder mit Methylalkohol vornetzten.

Die voranstehend mitgeteilten experimentellen Ergebnisse mögen als weiterer Beitrag zur Aufklärung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen der Zellulose und ihrer Derivate dienen. Aus ihnen geht hervor, daß wir hier mit weit verwickelteren Verhältnissen zu rechnen haben als in verdünnten Lösungen. Da nun Zellulose-

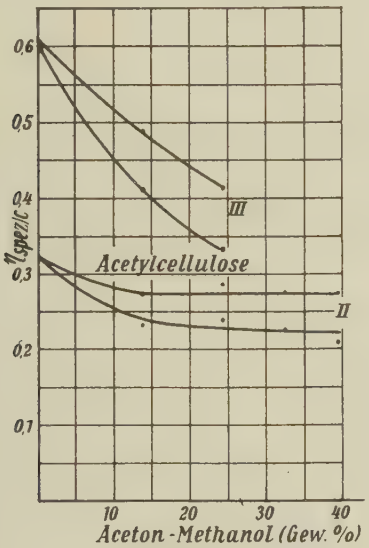


Fig. 1

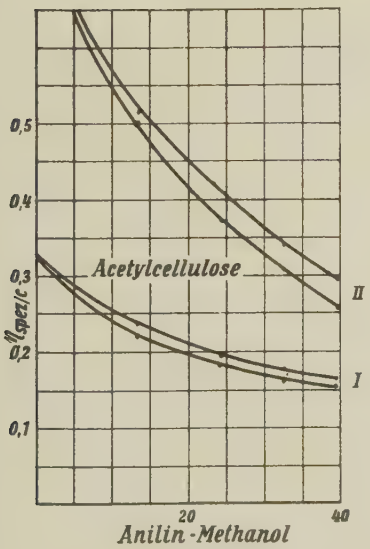


Fig. 2

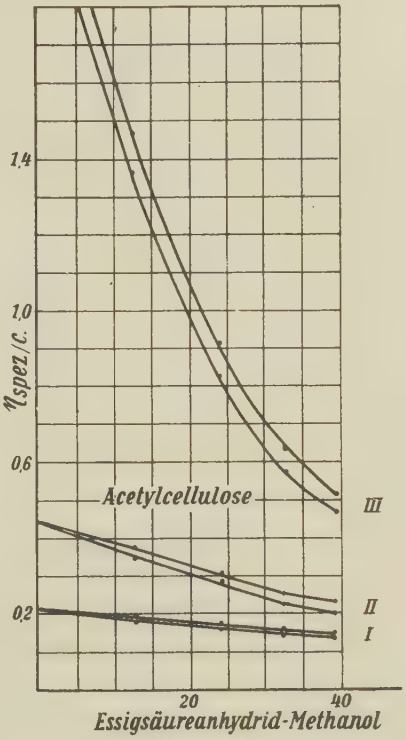


Fig. 3

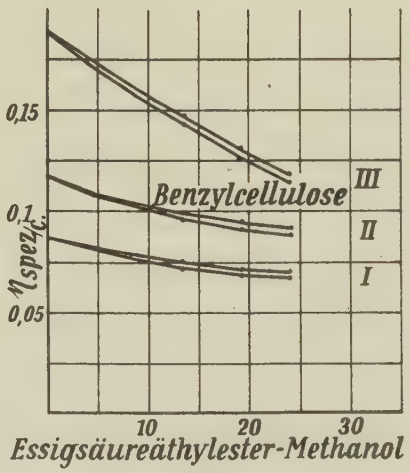


Fig. 4

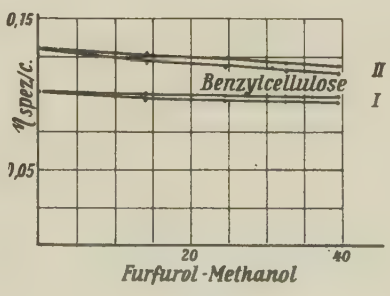


Fig. 5

konzentrationen, die wir als „technische" Konzentrationen bezeichnen, zu den hier behandelten sogenannten „konzentrierten" Lösungen gehören, wäre eine Erforschung ihres Lösungszustandes sowohl unter wissenschaftlichen als auch praktischen Gesichtspunkten von Interesse. Die Kenntnisse, die wir über den Zustand der Zellulose in hochverdünnten Lösungen besitzen, werden bei Betrachtung konzentrierter Lösungen zweifellos von Bedeutung sein. Darüber hinaus aber wird auch den besonderen Verhältnissen in letzteren Lösungen Rechnung getragen werden müssen.

Zusammenfassung.

In Übereinstimmung mit den von Sakurada mitgeteilten Befunden wird festgestellt, daß die Viskosität einer Lösung von Azetyl- sowie Benzylzellulose verschieden ist, je nachdem ob man das Zelluloseprodukt im reinen Lösungsmittel löst und anschließend einen Nichtlöser wie Methylalkohol zufügt oder das Lösungsmittel—Methylalkohol-Gemisch von vornherein zum Lösen vorlegt. Die Viskosität ist im letzteren Falle regelmäßig höher.

Die Verschiedenheit der Viskositätswerte ist die Folge eines verschiedenen Lösungszustandes der Zellulose. Die Vorgänge, die zu diesem verschiedenartigen Verhalten trotz gleicher Endzusammensetzung der Lösung führen, werden kurz erläutert.

* * *

Der Verfasser dankt Fräulein U. Güsgens, technische Assistentin am Institut, für die gewissenhafte Durchführung der Versuche.

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie, Darmstadt
(Leiter: Prof. Dr.-Ing. G. Jayme).

Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades.

II. Ausdehnung der Messungen auf hochviskose Zellulosen und ungebleichte Zellstoffe. 14. Mitteilung.

Von G. Jayme und J. Wellm (Darmstadt.)

(Eingegangen am 21. April 1944)

A. Ligninfreie Zellulosen hoher Viskosität.

Im ersten Abschnitt unserer Mitteilung über die Entwicklung einer neuen Methode zur Messung des DP von Zellulose durch Xanthogenierung*) erstreckten sich die Untersuchungen auf zellulosehaltige, ligninfreie Fasern für Zellwolle und Zellstoff mit geringer bis mäßig hoher Lösungsviskosität. Es war jedoch wünschenswert, die Methode auch auf Zellstoffe höchster Viskosität und auf Rohbaumwolle auszudehnen. Die sehr hohen Viskositäten, die hierbei auftreten, erfordern eine Herabsetzung der Konzentration, denn man muß Xanthogenatlösungen im Viskositätsgebiet von etwa 50—50000 cp erhalten, wenn die bisherige Untersuchungsmethodik (Messung der Viskosität durch Kugelfall) beibehalten werden soll.

Daher war zunächst die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Zellulosen mit sehr hohem Polymerisationsgrad innerhalb der in Frage kommenden Grenzen festzustellen. Hierzu bedienten wir uns der in unserer 13. Mitteilung näher beschriebenen Methodik*). Die Ergebnisse finden sich in Tabelle I**). Die Schwefelkohlenstoffmenge wurde der Zellstoffmenge angepaßt. Der gebleichte Fichtenholzsulfitzellstoff Att$_7$ und der veredelte Maisstrohzellstoff MVS 1 erwiesen sich unter diesen Bedingungen bezüglich des nach unserer Formel berechneten DP von der Konzentration unabhängig. Bei der gebeuchten und gebleichten Baumwolle Bw.Tg. und der Rohbaumwolle zeigten die DP-Werte jedoch einen geringen Gang, und zwar in entgegengesetztem Sinne. Diese Erscheinung ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Die gebeuchte, gebleichte Baumwolle ergab eine Viskose, die hochgequollene Teilchen enthielt, deren Auflösung mit fallender Konzentration begünstigt wird, da infolge der geringeren Viskosität eine bessere mechanische Durchmischung während der Drehbewegung erfolgt. Die Rohbaumwolle wird dagegen nicht vollkommen durchxanthogeniert und dies um so weniger, je geringer die Konzentration ist. Die bisher gewählten Versuchsbedingungen waren also für derartige Viskositätsuntersuchungen nicht ganz hinreichend, da sich mit steigendem DP die Xanthogenierung und Auflösung der Zellulosen verlangsamt.

Wir hatten rein qualitativ beobachtet, daß

*) Siehe Kolloid-Z. **107**, 163 (1944).

**) Die in Tabelle I bis V angegebenen, unter wechselnden Bedingungen erhaltenen DP-Werte wurden berechnet, bevor der für die endgültig gewählten Bedingungen ermittelte Umrechnungsfaktor von 246 (siehe Formel Teil I) feststand; die Abweichungen sind jedoch gering.

die Vorquellung in Wasser, die ja die vollkommene Zerteilung in die Einzelfasern sehr begünstigt, die Xanthogenierung der Zellstoffe von DP unter 1000 etwas verzögert. Es wurde deshalb geprüft (vgl. Tabelle II), ob die Xanthogenierung in 15proz. Lauge ohne Vorquellung in Wasser bessere Ergebnisse zeitigte. An den Sulfitzellstoffen Att_7 5 Stufen und T_2 4 Stufen in Stufen gebleicht wurde tatsächlich eine Verbesserung an der erhöhten Fallzeit festgestellt, bei der Rohbaumwolle war jedoch eher eine umgekehrte Wirkung festzustellen. In 1proz. Konzentration fällt die geringe Auflösung der Baumwolle auf. Das beweist, daß der Schwefelkohlenstoff durch Nebenreaktionen verbraucht ist, bevor die Xanthogenierung der Baumwolle den für die Auflösung erforderlichen Grad erreicht hat.

Es erschien daher angebracht, den Nebenverbrauch durch Beschränkung des Abietinsäure- und Glukosezusatzes zu verkleinern (vgl. Tabelle III). Die Verringerung der Abietinsäuremenge hatte weniger Einfluß als die Verringerung der Glukosemenge, aber auch letztere Maßnahme hatte nicht den erhofften Erfolg einer praktisch vollkommenen Auflösung der Baumwolle.

Die Beobachtung, daß mit der Erhöhung der Laugenkonzentration die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen fällt, veranlaßte uns zu unter-

Tabelle I. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration der Xanthogenatlösungen.

Zellstoff	c	CS_2 ccm	Fallzeit Sek.	DP	Aussehen der Viskose
Att_7 5 St., gebleicht	2,5	2,7	130,4	1554	fast homogen, feine Faserreste
Att_7 5 St., gebleicht	2,0	2,4	40,6	1534	homogen, feine Faserreste
Att_7 5 St., gebleicht	1,5	2,1	11,7	1578	homogen, feine Faserreste
MVS_1	4	3,5	804	1349	homogen, ungelöste Stippen
MVS_1	2	2,4	21,9	1354	homogen
Bw.Tg. gebleicht . .	4,0	3,50	221,7	1069	fast homogen, stark gequollene Teilchen
Bw.Tg. gebleicht . .	3,0	3,00	63,8	1124	dasselbe
Bw.Tg. gebleicht . .	2,5	2,75	26,9	1133	dasselbe
Rohbaumwolle . . .	1,5	2,1	60,7	2236	inhomogen, nicht vollständig gelöst
Rohbaumwolle . . .	1,333	2,1	29,8	2172	nicht ganz gelöst
Rohbaumwolle . . .	1,2	2,0	17,0	2145	sehr inhomogen, nicht vollständig gelöst

Schütteln: 15 Minuten. Xanthogenierdauer: 6 Stunden.
Lauge: 50 ccm 22,5proz. NaOH + 31 ccm Wasser, 3 mg Abietinsäure + 200 mg Glukose.

Tabelle II. Einfluß der Vorquellung des Zellstoffs in Wasser auf die Xanthogenierung und Auflösung bei Zellstoffen hoher durchschnittlicher Kettenlänge.

Zellstoff	c	Vorquellung Wasser ccm	Vorquellung Dauer Std.	CS_2 ccm	Natronlauge ccm	Natronlauge Proz.-Gehalt	Fallzeit Sek.	Aussehen der Viskose
Att_7 5 St. . .	2,0	—	—	2,4	80	15	44,7	fast homogen, Faserreste
Att_7 5 St. . .	2,0	30,92	1	2,4	50	22,5	40,6	fast homogen, viel Faserreste
Att_7 5 St. . .	1,5	—	—	2,5	80	15	15,7	fast homogen, wenig Faserreste
Att_7 5 St. . .	1,5	30,94	1	2,5	50	22,5	13,2	fast homogen, Faserreste
T_2 4 St. . . .	2,0	—	—	2,4	80	15	26,9	fast homogen, wenig Faserreste
T_2 4 St. . . .	2,0	30,92	1	2,4	50	22,5	26,6	fast homogen, Faserreste
Rohbaumwolle	1,55	—	—	2,1	80	15	104,5	inhomogen, Faserreste
Rohbaumwolle	1,55	31,05	15	2,1	50	22,5	103,1	inhomogen, Faserreste besser gelöst
Rohbaumwolle	1,00	—	—	1,9	80	15	4,2	sehr inhomogen, wenig gelöst
Rohbaumwolle	1,25	—	—	2,0	80	15	28,7	inhomogen, Faserreste
Rohbaumwolle	1,50	—	—	2,1	80	15	62,6	inhomogen, Faserreste

Tabelle III. Einfluß des Zusatzes verschiedener Mengen von Glukose und Abietinsäure auf die Viskosität von Xanthogenatlösungen.

Abietinsäure mg	Glukose mg	Fallzeit Sek.	DP	Aussehen der Viskose
3,0	200	60,7	2236	inhomogen
3,0	100	59,5	2225	inhomogen, an 2. Stelle
1,0	200	64,5	2266	inhomogen, an 3. Stelle
1,0	75	62,4	2250	inhomogen, an 4. Stelle
1,7	114	55,6	2194	inhomogen, am besten gelöst

Rohbaumwolle $c = 1,5$, 50 ccm 22,5proz. NaOH + 31 ccm Wasser, 2,0 ccm CS_2.

suchen, ob die Auflösung durch Erhöhung der Laugenkonzentration verbessert wird. Wie die Tabelle IV zeigt, ist zwar auch hier die 15proz. Lauge mit und ohne Vorquellung in Wasser die geeignetste, jedoch liefert auch sie Lösungen, die noch Faserreste enthalten.

Nachdem allen diesen Versuchen kein genügender Erfolg beschieden war, mußte die Schwefelkohlenstoffmenge erhöht werden. Über diese Versuche gibt Tabelle V Auskunft, in der Versuche mit dem Zellstoff MVS_1, Att_7 5 Stufen und Rohbaumwolle wiedergegeben sind. Die Homogenität der Viskosen bzw. der Auflösungsgrad der Zellstoffe nimmt mit steigen-

Tabelle IV. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Viskosität von Xanthogenatlösungen.

ccm Lauge	Konzentration der Lauge NaOH Gew.-Proz.	Wasser ccm	Fallzeit Sek.	DP	Aussehen der Viskose
50	22,5	31,05	57,5	2212	inhomogen, am besten gelöst
50	24,0	31,05	55,4	—	inhomogen, an 2. Stelle
80	15	—	56,0	2200	inhomogen, an 3. Stelle
80	16	—	56,4	—	inhomogen, an 4. Stelle

Rohbaumwolle $c = 1{,}5$, 3 mg Abietinsäure + 200 mg Glukose, 2,1 ccm CS_2.

Tabelle V. Abhängigkeit der Xanthogenierung und des Auflösungsgrades von der Schwefelkohlenstoffmenge.

Zellstoff	c	CS_2 ccm	Fallzeit Sek.	DP	Aussehen der Viskose
MVS_1	2	2,5	27,7	1419	fast homogen, Faserreste
MVS_1	2	3,0	28,5	1434	homogen, Faserreste
MVS_1	2	3,5	32,6	1476	homogen, wenig Faserreste
MVS_1	2	4,0	31,2	1452	homogen, sehr wenig Faserreste
MVS_1	2	4,5	41,1	1515	homogen, sehr wenig Faserreste
Rohbaumwolle. . .	1,333	2,1	29,8	2172	inhomogen, viel Faserreste
Rohbaumwolle. . .	1,333	2,5	42,7	2340	fast homogen, Faserreste
Rohbaumwolle. . .	1,333	3,0	46,5	2385	fast homogen, Faserreste
Rohbaumwolle. . .	1,333	3,5	55,6	2472	fast homogen, wenig Faserreste
Rohbaumwolle. . .	1,333	4,0	56,8	2481	fast homogen, sehr wenig Faserreste
Att_7 5 Stufen . . .	1,5	2,1	11,7	1578	fast homogen, Faserreste
Att_7 5 Stufen . . .	1,5	2,5	13,2	1621	homogen, Faserreste
Att_7 5 Stufen . . .	1,5	3,0	14,5	1656	homogen, sehr wenig Faserreste
Att_7 5 Stufen . . .	2,0	2,4	42,2	1574	fast homogen, Faserreste
Att_7 5 Stufen . . .	2,0	3,5	52,6	1624	homogen, Spur von Faserresten

50 ccm 22,5proz. Natronlauge + 31 ccm Wasser, 3 mg Abietinsäure, 200 mg Glukose, 15 Minuten Schütteln, 6 Stunden Drehen.

Tabelle VI. Vergleich der aus den Xanthogenatviskositäten errechneten DP_{Xa} mit den nach Staudinger aus Zelluloselösungen in Cuoxam erhaltenen DP_{Cu}.

Stoff	Rohstoff	Konz.	Fallzeit Sek.	DP_{Xa}	DP_{Cu}	DP_{Xa}-DP_{Cu}	Aussehen der Viskose
Att_5	Fichte	4	148	1003	998	+ 5	—
Bw.Tg. . . .	Baumwolle	3,5	94,9	1054	1144	— 90	—
Str_9 1 St. . .	Stroh	4	569	1283	1334	— 51	—
MVS_1	Maisstroh	4	804	1362	1250	+112	—
Att_5	Fichte	2	6,3	1034	998	+ 36	homogen
Bw.Tg. . . .	Baumwolle	2	7,8	1087	1144	— 57	homogen
Str_9 1 St. . .	Stroh	2	19,9	1341	1334	+ 7	homogen*), trüb
MVS_1	Maisstroh	2	21,9	1367	1250	+117	homogen, trüb
Att_7 1 St. . .	Fichte	2	69,0	1734	1753	— 19	homogen, ger. Menge ungel. Faserreste
Att_7 5 St. . .	Fichte	2	52,6	1640	1647	— 7	homogen, Spuren v. ungel. Faserresten
T_2 4 St. . . .	Fichte	2	33,6	1507	1495	+ 12	homogen, Spuren v. ungel. Faserresten
Rohbaumwolle	—	1,333	55,6	2497	2420	+ 77	Nicht homogen, klumpig, ungelöste Faserreste

*) Enthielt recht viele nicht gelöste Partikeln.

der Schwefelkohlenstoffmenge in allen drei Fällen deutlich zu. Dementsprechend steigen auch die Viskositäten und die daraus berechneten DP. Mit 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff sind die Zellstoffe MVS_1 und Att_7 5 Stufen bis auf geringe Reste von feinen Fasern in Lösung zu bringen. Die Rohbaumwolle liefert jedoch mit dieser Menge und auch mit 4,0 ccm Schwefelkohlenstoff keine ganz homogenen Lösungen. Die Viskositäten dieser beiden Lösungen sind gleich, ein Zeichen, daß hier ein gewisser Endwert erreicht ist. Eine weitere Erhöhung der Schwefelkohlenstoffmenge versprach somit hinsichtlich des Auflösungsgrades keine Verbesserung mehr. Wir blieben daher bei dem Zusatz von 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff.

Für die hochviskosen Zellulosen und Zellstoffe erfährt unsere Methode nur die Abänderung, daß die Zellulose- bzw. Zellstoffkonzentration vermindert wird. Zweckmäßig wählt man für Stoffe mit DP zwischen 1000 und 2000 die Konzentration $c = 2$ Vol.-Proz. und für Stoffe über 2000 $c = 1{,}333$ Vol.-Proz. Diese Maßnahme bietet dann den Vorteil, daß die aus der Fallzeit-DP-Kurve*) abgelesenen DP lediglich entweder mit 2 oder 3 zu multiplizieren sind.

In der Tabelle VI sind die nach unserer Methode bestimmten Xanthogenatviskositäten von Zellstoffen und Zellulosen verschiedenster Herkunft zusammengestellt und die daraus berechneten DP mit den nach Staudinger in Cuoxamlösung bestimmten verglichen. Die ersten vier Faserstoffe sind auch in höherer Konzentration, $c = 4$ bzw. $= 3{,}5$, gemessen, um den guten Anschluß der in der geringen Konzentration erhaltenen Werte zu zeigen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie bei einer solchen Methode erwarten kann, nämlich 1003, 1054, 1283 und 1362 in 3,5- und 4proz. gegenüber 1034, 1087, 1341 und 1367 in 2proz. Lösung. In der geringeren Konzentration liegen die Werte geringfügig höher. Sie schließen sich den nach Staudinger bestimmten Werten DP_{Cu} besser an. Diese erreichte Übereinstimmung ist als befriedigend anzusehen. Die Differenzen sind im ganzen nicht größer als die Meßfehler. Lediglich für den Zellstoff MVS_1 aus Maisstroh ist die Differenz mit 117 größer. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, daß der Zellstoff nicht vollkommen in Cuoxam löslich ist und daher in Cuoxam einen zu niedrigen Wert liefert. Die Rohbaumwolle löst sich im Gegensatz zu den übrigen Stoffen nicht zu einer homogenen Viskose auf. Bei der Viskositätsmessung erhält man demzufolge etwas schwankende Fallzeiten. Der Vergleich des DP_{Xa} mit dem DP_{Cu} zeigt indessen, daß der Mittelwert der Fallzeit einen brauchbaren Wert liefert und unsere Methode auch auf Zellulose höchster Viskosität gut anwendbar ist.

Es ist somit nachgewiesen, daß unsere Xanthogenatviskositätsmethode zur Bestimmung der DP von gebleichten Zellstoffen und Zellulosen bis zu höchsten Polymerisationsgraden und auch des DP von Rohbaumwolle geeignet ist.

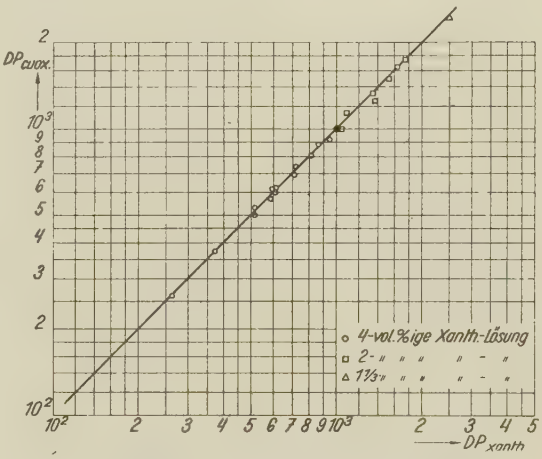


Fig. 1. Vergleich der $DP_{Xanth.}$ mit den $DP_{Cuox.}$

In Fig. 1 sind auf der Abszisse die aus der Xanthogenatviskosität berechneten Durchschnittspolymerisationsgrade DP_X und auf der Ordinate die nach Staudinger in Cuoxam bestimmten DP_{Cu} aufgetragen. Die logarithmische Auftragung bietet den Vorteil, daß die in der Zeichnung von der sich ergebenden Kurve auftretenden Abweichungen im ganzen Wertebereich den zahlenmäßigen relativen Abweichungen gleich sind. Als Kurve ergibt sich eine Gerade, um welche die Punkte gleichmäßig streuen. Diese Gerade durchschneidet das Achsenkreuz im Ursprung und besitzt den Neigungswinkel 45°, wodurch ausgedrückt ist, daß die Staudingersche und unsere Methode sehr gut übereinstimmende Werte für den DP liefern, wobei wir die noch vorhandenen geringen Streuungen auf die Unzulänglichkeiten der Cuoxam-Methode zurückführen.

Da sehr häufig die Frage nach der Viskosität oder dem DP von ungebleichten Zellstoffen auftritt, so haben wir ferner geprüft, ob die nach unserer Methode bestimmten Xanthogenatviskositätswerte derartiger Stoffe sich in die Reihe der von gebleichten Zellstoffen richtig einordnen.

B. Ungebleichte Zellstoffe.

Ungebleichte Zellstoffe sind aus zwei Gründen heraus schwer xanthogenierbar; einmal besitzen sie meistens eine hohe Lösungsvis-

*) Siehe 13. Mitteilung.

kosität und zum anderen behindert das Lignin die Reaktion. Wir wendeten daher die gleichen Versuchsbedingungen an, die sich für die hochviskosen gebleichten Zellstoffe als am besten geeignet erwiesen hatten Die Xanthogenatlösung wurde folgendermaßen gewonnen: 1,6 g atro Zellstoff, entsprechend einer 2 volumproz. Lösung, wurden in 31,1 ccm Wasser 1 Stunde eingeweicht, dann 200 mg Glukose und 3 mg Abietinsäure zugegeben, darauf 50 ccm 22,5proz. Natronlauge und schließlich 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff. Dieses Gemisch wurde sofort 15 Min. lang geschüttelt und anschließend 6 Stunden mittels der Drehvorrichtung bewegt. In der Norm wird diese Konzentration den ungebleichten Zellstoffen angepaßt sein, da diese Viskositäten aufweisen, die Polymerisationsgraden von 1000 bis 2000 entsprechen. Sollte die Viskosität so gering sein, daß ihre Bestimmung unsicher wird, kann man die Konzentration höher wählen, z. B. 3 Proz. Der der Kurve entnommene DP ist dann um $^1/_3$ zu erhöhen. Daß die Höhe der Konzentration auf das Ergebnis des DP ohne beträchtlichen Einfluß ist, geht aus den Ergebnissen hervor, die in Tabelle VII zu finden sind. Die Konzentration des ungebleichten Zellstoffs Att_7 war zu 2,5, 2,0 und 1,5 Proz. variiert worden. Die entsprechenden DP betrugen 1678, 1808 und 1724. Diese Werte streuen also um den Mittelwert 1737 mit dem durchaus erträglichen Meßfehler von $\pm$70 Einheiten. Ein entsprechendes Ergebnis erhielten wir für den Sulfatzellstoff K_1, für den in 3proz. Lösung ein DP von 1005 und in 2proz. Lösung ein DP von 1076 gefunden wurde. Offenbar geht der Zellstoff in geringerer Konzentration doch besser in Lösung. Wir nehmen daher an, daß auch bei Zellstoff Att_7 der gleiche Effekt vorhanden ist, der die Erhöhung des aus der Viskosität der 2proz. Lösung errechneten DP gegenüber dem aus der 2,5proz. Lösung errechneten DP erklärt. Gänzlich anders verhielt sich aber in dieser Beziehung der Strohzellstoff Str_9, bei dem der umgekehrte Effekt auftrat. Die 4proz. und 2,667proz. Lösung ergaben den gleichen DP, ein Zeichen, daß gerade dieser Zellstoff leicht bezüglich der überhaupt xanthogenierbaren Bestandteile xanthogenierbar ist. Um so auffallender ist die beträchtliche Abnahme des DP in der 2proz. Lösung, aber auch der unvollständige Verbrauch des Schwefelkohlenstoffs. Augenscheinlich war die übrigbleibende Menge Schwefelkohlenstoff von Probe zu Probe verschieden groß, und in Parallele dazu traten große Schwankungen in den berechneten DP auf. Der Strohzellstoff muß die Xanthogenierung störende Bestandteile enthalten. Als Emulgator bzw. Stabilisator wirken Teile der mit Methanol-Benzol ausziehbaren Stoffe, die zugesetzte Abietinsäure und die Zellulose selbst. Da die Menge der harzartigen Bestandteile infolge der beigegebenen Abietinsäure genügend groß sein muß, kann es sich nur um das Wechselspiel der emulgierenden Wirkung der Zellulose und der störenden Wirkung gewisser Strohbestandteile handeln. In der 2proz. Lösung liegen sehr labile Verteilungszustände vor, so daß je nach der überwiegenden Wirkung der einen oder anderen Stoffe eine bessere oder geringere Xanthogenierung eintritt und damit höhere oder tiefere Viskositäten erhalten werden. Man muß also in Fällen, bei denen unverbrauchter Schwefelkohlenstoff beobachtet wird, die Konzentration des Zellstoffs soweit erhöhen, bis dessen Verbrauch vollständig wird und Konstanz der Werte eintritt.

Die Bestimmung des Viskositäts- und des Polymerisationsgrades ist — wie ersichtlich — bei ungebleichten Zellstoffen nicht so genau wie an gebleichten Stoffen. Dies hängt auch damit zusammen, daß sie wechselnde Mengen weniger gut aufgeschlossener Anteile, wie Faser-

Tabelle VII. Konzentrationsabhängigkeit der Xanthogenatviskosität ungebleichter Zellstoffe.

Stoff	Rohstoff	Aufschluß	Lignin (Halse)	Konz.	Fallzeit Sek.	DPx	Aussehen der Viskose
Att_7 . . .	Fichte	Sulfit	5,60	2,5	189,0	1678	inhomogen infolge
Att_7 . . .	Fichte	Sulfit	5,60	2,0	84,0	1808	der ungelösten
Att_7 . . .	Fichte	Sulfit	5,60	1,5	16,9	1724	Faserreste
K_1	Kiefer	Sulfat	4,24	3,0	34,3	1005	fast homogen, viele
K_1	Kiefer	Sulfat	4,24	2,0	7,5	1076	ungelöste Faserreste
Str_9	Getreidestroh	Sulfat	3,90	4,0	568	1284	sehr heterogen in-
Str_9	Getreidestroh	Sulfat	3,90	2,667	70,0	1306	folge verschiedenart.
Str_9	Getreidestroh	Sulfat	3,90	2,0	5,2—10,3	986—1159*)	ungelöster Teilchen.

Der Zellstoff wurde in 31 ccm Wasser 1 Stunde eingeweicht, dann mit 0,2 g Glukose und 0,003 g Abietinsäure, 50 ccm 22,5 gewichtsprozentiger Natronlauge und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten geschüttelt und 6 Stunden mittels Rotationsmischer durchmischt.

*) Rest von unverbrauchtem Schwefelkohlenstoff.

Tabelle VIII. Vergleich der aus der Xanthogenatviskosität ungebleichter Zellstoffe berechneten DP mit denen nach Staudinger bestimmten.

Stoff	Rohstoff	Aufschluß	Lignin (Halse) Proz.	Konz. Proz.	Ausb. b. d. Bleiche Proz.	Fallzeit Sek.	DP_X ungebleicht	DP_{Cu} ungebleicht	DP_{Cu} d. gebl. Stoffe	DP_{Cu} umger.**)
Att_7	Fichte	Sulfit	5,60	2,0	88,6	84,0	1808	735	1799	1602
T_2	Fichte	Sulfit	1,25	2,0	96,0*)	59,9	1690	1245	1703	1638
T_1	Fichte	Sulfit	0,68	2,0	97,1	49,5	1626	1392	1660	1615
Str_9	Stroh	Sulfat	3,90	2,66	93,6	70,0	1306	1210	1334	1252
K_1	Kiefer	Sulfat	4,24	2,0	94,1	7,5	1076	1050	1035	976

*) geschätzt.

**) DP_{Cu} der gebleichten Stoffe umgerechnet auf die der ungebleichten unter Berücksichtigung der Ausbeute und in der Annahme, daß DP der Hemizellulosen (Menge ber. aus Ausbeuteverlust und Ligningehalt) = 150.

aggregate und Splitter, enthalten. Doch dürfte die hier erzielte Genauigkeit für praktische Bedürfnisse genügen. Die Konzentration wird man meistens zu 2 Proz. wählen und für Stoffe, die sich wie der Strohzellstoff Str_9 verhalten, so hoch, daß der Schwefelkohlenstoff verbraucht wird.

Um nun zu prüfen, ob die ungebleichten Zellstoffe sich bezüglich Viskosität und Polymerisationsgrad richtig in die Reihe der gebleichten Zellstoffe einordneten, wurde der DP zunächst nach Staudinger bestimmt. Wie die Tabelle VIII zeigt, fallen die letzteren durchweg kleiner aus als die aus der Xanthogenatviskosität errechneten. Für die beiden Sulfatzellstoffe K_1 und Str_9 erhält man noch eine leidliche Übereinstimmung. Dagegen sind die Unterschiede bei den Sulfitzellstoffen sehr groß und um so ausgeprägter, je höher der Ligningehalt ist. Da man aber bei geringerem Aufschlußgrad einen höheren DP erwarten sollte und es uns bekannt war, daß der Zellstoff Att_7 sehr schonend aufgeschlossen war, war es offenbar, daß die Methode nach Staudinger hier versagte, während unsere Xanthogenatmethode die richtige Tendenz wiedergibt. Eine Konzentrationskorrektur gemäß dem Ligningehalt kann meistens keine ins Gewicht fallende Änderung der errechneten DP hervorbringen. Nur bei größeren Ligningehalten, wie beim Zellstoff Att_7 mit 5,6 Proz., erreicht die Korrektur merkliche Beträge und halten wir sie für angebracht. In diesem Fall erhöht sich der DP von 1808 auf $\frac{1808}{0{,}944} = 1915$.

Wir haben weiterhin die Zellstoffe mit Na-chlorit gebleicht und die DP in Kupferoxydammoniak bestimmt. Es wurde zunächst verlangt, daß die gebleichten Stoffe für diese Untersuchung einen Weißgehalt von mindestens 85 Proz. Barytweiß besitzen müßten. Dieses Ziel war erreichbar durch die Ansätze wie bei der Gewinnung der Holozellulosen mit 30 Proz. Na-Chlorit, 6 Proz. CH_3COOH und Erhitzen über 8 Stunden auf 60° C*). Es wurde aber befürchtet, daß eine solche Behandlung mit überschüssigem Na-chlorit einen Abbau im Sinne einer Verringerung des DP ergeben müßte, wie es auch in der Literatur Hinweise gibt, daß Zellulose von Na-chlorit in saurer Lösung etwas angegriffen wird, dagegen in neutraler oder schwach alkalischer nicht. Die Bleiche wurde daher mit einem geringeren Prozentsatz an Na-Chlorit ausgeführt unter Beibehaltung eines schwach sauren Mediums in der Weise, daß die 3proz. Stoffsuspension mit 6 Proz. Eisessig, bezogen auf den Stoff, angesäuert wurde (vgl. Tabelle IX). Die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 60° C. Zunächst wurden die beiden Sulfitzellstoffe Att_7 und T_2 geprüft. Durch die verhältnismäßig geringe Bleiche in der ersten Stufe, erkenntlich an den Weißgehalten von 67,6 bzw. 64,0, stieg der DP von 735 auf 1799 bzw. 1245 auf 1703. Durch vorsichtiges Bleichen mit geringen Na-chlorit-Mengen in weiteren 4 bzw. 3 Stufen wurde der Weißgehalt zuletzt auf 85,2 bzw. 87,0 Proz. Barytweiß erhöht. Der DP sank dabei aber von 1799 auf 1647 bzw. von 1703 auf 1538 ab, obgleich ein zusätzlicher Verlust an Hemizellulose erfolgte und infolgedessen eine schwache Erhöhung hätte auftreten müssen. Es ergibt sich also, daß auch bei möglichst schonender Bleiche mit Na-chlorit ein Abbau der Zellulose durch dieses Oxydationsmittel nicht ganz zu vermeiden ist. Man muß sogar annehmen, daß bereits in der ersten Stufe eine geringe Schädigung eintritt und die erhaltenen Werte für den DP etwas zu niedrig sind. Weiter wurde untersucht, wie sich der Zellstoff Att_7 verhält, wenn er in einer Stufe mit einer Na-Chlorit-Menge, die dem Fünffachen des Ligningehaltes nach Halse entspricht, verschieden lange gebleicht wird. Bereits nach vierstündiger Reaktionsdauer bemerkt man einen deutlichen Abfall des DP, der jetzt 1705 statt des Mindestwertes 1799 betrug. Bei längerer Reaktionsdauer sinkt er noch etwas weiter, nach 8 Stunden und 12 Stunden auf die praktisch gleichen Werte von 1634 und 1655. Ganz läßt sich also die Frage des DP der Zellulose in ungebleichten Zellstoffen nicht klären. Es steht aber fest,

*) G. Jayme, Cellulosechem. **20**, 43 (1942).

Tabelle IX. Durchschnittspolymerisationsgrade DP_{Cu} der mit Na-chlorit gebleichten Zellstoffe.

Zellstoff	Lignin (Halse) Proz.	$NaClO_2$ techn. (80proz.) Proz.	Temp. ° C	Dauer Std.	Ausbeute Proz.	Verlust an Hemizellulose Proz.	Nicht verbr. $NaClO_2$ Proz.	Weißgehalt Proz.	DP_{Cu}
Att_7 1. Stufe	5,60	12,0	60	3	88,55	5,85	3	67,6	1799
Att_7 2. Stufe	5,60	3,0	60	3	—	—	52	75,8	1727
Att_7 3. Stufe	5,60	2,5	60	6	—	—	78	80,6	1780
Att_7 4. Stufe	5,60	2,5	60	8	—	—	71	82,9	1725
Att_7 5. Stufe	5,60	2,5	60	8	81,40	13,00	77	85,2	1647
T_2 1. Stufe .	1,25	3,5	60	3	—	—	7	64,0	1703
T_2 2. Stufe .	1,25	3,5	60	3	—	—	29	—	—
T_2 3. Stufe .	1,25	2,5	60	6	—	—	69	83,1	1595
T_2 4. Stufe .	1,25	2,5	60	8	93,20	5,55	70	87,0	1538
Att_7 . . .	5,60	28	60	4	86,54	7,86	33	79,9	1705
Att_7 . . .	5,60	28	60	8	86,02	8,38	9	81,4	1634
Att_7 . . .	5,60	28	60	12	86,14	8,26	8	84,9	1655
T_1	0,55	2,8	60	4	97,12	2,20	4	78,6	1660
T_1	0,55	2,8	60	8	96,77	2,55	1	79,3	1649
T_1	0,55	8,7	60	8	96,10	3,22	47	86,9	1577
K_1	4,24	21,2	60	4	94,12	1,64	37	79,4	1035
Str_9	3,90	19,5	60	4	93,58	2,52	—	80,5	1334

daß er wesentlich höher ist, als Staudinger und Husemann[1]) annehmen (1000—1200). Man könnte wohl daran denken, genauere Werte durch Extrapolation zu erhalten. Indessen reichen unsere Versuche zu diesem Zwecke nicht aus, zumal auch anderweitig keine ausreichenden Untersuchungen vorliegen. Der Methode von Klauditz[2]), der die zu untersuchenden Zellstoffe zunächst mit Chlordioxyd-Pyridin oxydativ vom Lignin befreit, die Zellulosebegleitstoffe mit 5proz. Natronlauge herauslöst und dann den DP der zurückbleibenden Zellulose aus der Cuoxam-Viskosität bestimmt, haftet der gleiche Übelstand an wie unserem Verfahren, wie auch schon aus den DP-Werten von 1400—1450, die sich zudem auf gereinigte Zellulose beziehen, hervorgeht.

Um festzustellen, ob sich die nach unserer Xanthogenatviskositätsmethode ermittelten Viskositäten und DP richtig einreihen, dürfte jedoch unser Bleichverfahren ausreichen.

Wir haben noch vier weitere Zellstoffe, die Sulfitzellstoffe T_2 und T_1, die Sulfatzellstoffe K_1 und Str_9, wie in der Tabelle IX angegeben, mit Na-Chlorit gebleicht und die DP nach Staudinger von den so erhaltenen Stoffen bestimmt. Die höchsten erhaltenen Werte und die an den ungebleichten Stoffen nach unserer Methode und der nach Staudinger erhaltenen Werte sind in der Tabelle VIII mit aufgenommen. Daraus geht die gute Übereinstimmung dieser Werte hervor. Unsere Xanthogenatmethode gibt also die errechneten DP unmittelbar in der richtigen Höhe wieder. In der letzten Spalte der Tabelle VIII stehen die Werte des DP_{Cu}, die durch Multiplikation mit dem Anteil des gebleichten Stoffes an dem ungebleichten Stoff und durch Addition des Betrages für die herausgelöste Hemizellulose, deren DP = 150 gesetzt ist, errechnet worden sind, d. h. der Wert des DP_{Cu}, der für den ungebleichten Zellstoff hätte erhalten werden müssen. Diese Werte sind nun alle geringer als die nach unserer Methode bestimmten, und zwar ist die Abweichung um so größer, je höher der Ligningehalt ist. Die Ursache dieser Abweichung dürfte deshalb in dem Abbau während der Bleiche zu suchen sein, da der chemische Angriff mit der Menge Bleichmittel wächst. Für die drei Zellstoffe T_1, T_2 und Str_9 ist die Abweichung nicht größer als die Fehlergrenze, und hieran zeigt sich eindeutig die Überlegenheit unserer Methode über die von Staudinger, die hiernach für ungebleichte Sulfitzellstoffe völlig ungeeignet ist. Für Sulfatzellstoffe ist sie nach unseren Versuchen besser geeignet und gibt einigermaßen brauchbare Werte.

Diese bessere Löslichkeit der ungebleichten Sulfatzellstoffe in Cuoxam und ihre augenscheinlich leichtere Xanthogenierbarkeit nach dem von uns angewandten Emulsionsverfahren müssen, abgesehen von biostrukturellen Unterschieden, mit der Verteilung des Lignins innerhalb der Zellwände zusammenhängen.

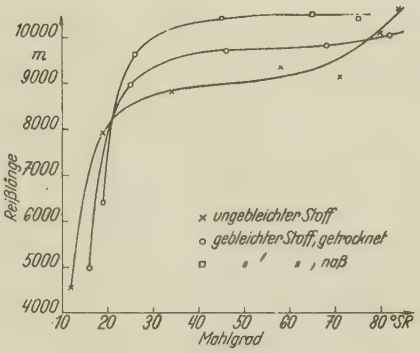
Gemäß den Beobachtungen von Lewis, Brauns und Buchanan[3]) verschwindet in Sulfatzellstoffen mit Ligningehalten unter 8,6 Proz. das Lignin aus den Außenwänden der Faser,

[1]) H. Staudinger und E. Husemann, Holz **4**, 343 (1941).
[2]) W. Klauditz, Holz **6**, 127 (1943).
[3]) H. F. Lewis, F. E. Brauns und M. A. Buchanan, Paper Trade J. **110**, 36 (1940). 1. Febr.

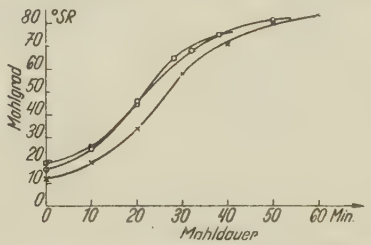
während Sulfitzellstoffe viel niedrigeren Ligningehaltes noch Lignin an der Oberfläche der Faser besitzen[4]). Auch Jayme und Chen[5]) haben für feste Papiersulfitzellstoffe eine geringere Reaktionsfähigkeit bei der Xanthogenierung als für einen etwa gleich festen Sulfatzellstoff gefunden. Man wird demnach annehmen dürfen, daß bei gleich hohem Ligningehalt ein Sulfatzellstoff einen größeren Abbau als ein Sulfitzellstoff erlitten hat; hierdurch wird auch die Tatsache, daß es technisch gelungen ist, reaktionsfähige, für die Zellwolleherstellung geeignete Sulfatzellstoffe zu erzeugen, erklärt. Der überraschend hohe DP des Zellstoffs Att_7, der höchste Wert, der bisher von uns an aus Holz stammenden Zellstoffen und Zellulose aus Holozellulosen gefunden worden ist, ließ uns eine Festigkeitsprüfung wichtig erscheinen, da Festigkeit und DP symbate Funktionen sind[6]).

C. Festigkeitsprüfung des ungebleichten und gebleichten Zellstoffes Att_7.

Die Festigkeitsprüfung wurde in normaler Weise nach der deutschen Einheitsmethode ausgeführt. Der gebleichte Zellstoff wurde einmal nach der Trocknung bei Zimmertemperatur und zum anderen ohne Trocknung unmittelbar nach der Bleiche und dem Waschen untersucht, da nach Untersuchungen im Institut für Zellulosechemie[7]) die Trocknung nach dem Holzaufschluß besonders im unteren Mahlungsgebiet die Festigkeitswerte der Zellstoffe sehr beträchtlich herabmindert. Es sollte untersucht werden, ob auch die Trocknung zwischen Bleiche und Mahlung die Festigkeitseigenschaften beeinträchtigt. In den Tabellen X bis XIV sind die Ergebnisse der Untersuchung und einige chemische Daten zusammengestellt. In Ergänzung dazu sind die Mahlkurven und die Abhängigkeit der Reißlänge, der Falzzahl und der Fortreißarbeit vom Mahlgrad in zwei Diagrammen (Fig. 2 und 3) wiedergegeben. Die Mahlresistenz des ungebleichten Stoffes ist erfahrungsgemäß größer als die des gebleichten Stoffes. Die schonende Trocknung bei Zimmertemperatur nach der Bleiche übt jedoch auf die Mahlresistenz nur einen sehr geringen Einfluß aus; nur die ungemahlenen Stoffe zeigen verschiedene Mahlgrade von 16 und 19° SR., während der des ungebleichten Stoffes nur 12° SR. beträgt.

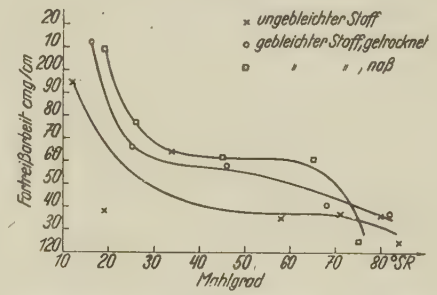


Abhängigkeit der Reißlänge vom Mahlgrad

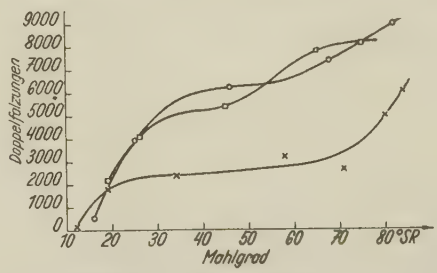


Abhängigkeit des Mahlgrades von der Mahldauer

Fig. 2



Abhängigkeit der Fortreißfestigkeit vom Mahlgrad



Abhängigkeit der Falzfestigkeit vom Mahlgrad

Fig. 3

Tabelle X.
Chemische Daten des Zellstoffs Att_7.

		gebleicht	ungebleicht
α-Zellulose	Proz.	85,2	86,7
Furfurol	Proz.	3,66	4,02
Kupferzahl		1,77	—
Lignin (Halse)	Proz.	0,70	5,60
Harz	Proz.	0,75	1,05
Asche	Proz.	0,50	1,60

[4]) Untersuchungen über diese Frage stehen vor dem Abschluß.

[5]) G. Jayme und K. Chen, Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 47 (1943).

[6]) G. Jayme, Papierfabrikant **40**, 137, 145 (1942).

[7]) Noch unveröffentlicht. Vgl. G. Jayme, Cellulosechem. **21**, 73 (1943).

Tabelle XI. Festigkeitsprüfung des ungebleichten Zellstoffes Att_7.

Mahldauer	Min.	0	10	20	30	40	50	60
Mahlgrad	° SR.	12	19	34	58	71	80	84
qm-Gew.	g/m²	82,0	78,9	79,2	78,4	77,0	77,2	76,3
Dicke	mm	0,120	0,095	0,090	0,085	0,081	0,078	0,075
Raumgewicht	g/cm³	0,684	0,830	0,880	0,928	0,950	0,991	1,018
Dehnung	Proz.	1,8	2,6	3,0	3,3	3,4	3,4	3,5
Reißlänge	m	4560	7930	8820	9350	9150	10100	10620
Fortreißfestigkeit								
Brecht-Imset	cm·g/cm	194	138	164	135	137	136	124
Falzfestigkeit	Doppelf.	126	1790	2330	3190	2640	4990	6020
Berstfestigkeit	kg/cm²	2,43	5,21	5,65	6,02	5,95	6,57	6,98

Tabelle XII. Festigkeitsprüfung des gebleichten Zellstoffs Att_7, bei Zimmertemperatur getrocknet.

Mahldauer	Min.	0	10	20	32	50
Mahlgrad	° SR.	16	25	46	68	82
qm-Gew.	g/m²	82,3	81,1	80,8	79,8	80,1
Dicke	mm	0,115	0,089	0,084	0,079	0,078
Raumgewicht	g/cm³	0,716	0,911	0,961	1,010	1,027
Dehnung	Proz.	2,7	3,5	3,7	3,6	4,0
Reißlänge	m	4980	8990	9710	9830	10050
Berstfestigkeit	kg/cm²	3,19	5,36	6,75	6,89	7,18
Fortreißfestigkeit	cm · g/cm	212	166	158	141	137
Falzfestigkeit	Doppelf.	540	3920	6240	7370	8970

Tabelle XIII. Festigkeitsprüfung des gebleichten Zellstoffs Att_7, ungetrocknet.

Mahldauer	Min.	0	10	20	28	38
Mahlgrad	° SR.	19	26	45	65	75
qm Gew.	g/m²	87,1	84,2	80,4	82,0	81,1
Dicke	mm	0,113	0,091	0,083	0,083	0,079
Raumgewicht	g/cm³	0,771	0,926	0,969	0,988	1,028
Dehnung	Proz.	3,1	3,4	3,9	3,9	3,8
Reißlänge	m	6390	9630	10420	10520	10390
Berstfestigkeit	kg/cm²	4,08	6,57	7,02	7,02	7,07
Fortreißfestigkeit	cm · g/cm	290	177	162	161	125
Falzfestigkeit	Doppelf.	2150	4060	5400	7860	8120

Tabelle XIV. Vergleich der Festigkeiten des ungebleichten, gebleichten getrockneten und gebleichten ungetrockneten Zellstoffes Att_7 bei 50° und 65° SR (interpolierte Werte).

		50° SR.			65° SR.		
		ungebleicht getrocknet	gebleicht getrocknet	gebleicht ungetrockn.	ungebleicht getrocknet	gebleicht getrocknet	gebleicht ungetrockn.
Mahldauer	Min.	27	22	22	34	30	28
Mahlgrad	° SR.	50	50	50	65	65	65
Raumgewicht	g/cm³	0,913	0,965	0,972	0,937	0,988	0,994
Dehnung	Proz.	3,2	3,6	3,9	3,4	3,6	3,9
Reißlänge	m	9050	9720	10440	9300	9790	10480
Fortreißfestigkeit	cm · g/cm	138	156	162	137	147	158
Falzfestigkeit	Doppelf.	2600	6240	5850	2940	7100	7860
Berstfestigkeit	kg/cm²	5,96	6,80	7,02	6,08	6,98	7,06

Um so ausgeprägter sind aber die Festigkeitsunterschiede, die bei der Mahlung der Zellstoffe offenbar werden. Schon von einem Mahlgrad von nur etwa 22° SR. ab beginnt der gebleichte ungetrocknete Stoff die weitaus höchsten Werte für die Reißlänge zu zeigen, dann folgt der gebleichte getrocknete Stoff und schließlich der ungebleichte. Dasselbe gilt für die Fortreißarbeit. Der höhere Quellungsgrad des nicht getrockneten Zellstoffes wirkt sich also sehr deutlich festigkeitserhöhend aus. Bei der Falzzahl sind bei Mahlgraden über 20° SR. die durch die Trocknung bedingten Unterschiede weniger auffallend, während sie im ungemahlenen Zustand bemerkbar hervortreten; der nicht getrocknete gebleichte Zellstoff zeigt eine Falzzahl

von 2150, der getrocknete eine solche von nur 540. Dies gilt übrigens auch für die Reißlänge, die beim ungemahlenen, gebleichten, nicht getrockneten Stoff 6390 beträgt, beim getrockneten Stoff jedoch nur 4980. Stets liegen die Festigkeitswerte des gebleichten getrockneten Zellstoffes weit über denen des ungebleichten getrockneten Stoffes, wodurch wiederum bewiesen ist, daß das Lignin der ungebleichten Stoffe als festigkeitsvermindernde Komponente der Zellwand bei der Blattbildung fungiert. Dies gilt in besonderem Maße für die Falzzahl, worauf der eine von uns [Jayme[8])] schon wiederholt hingewiesen hat. In Tabelle XIV sind die auf einen Mahlgrad von 50 und 65° SR. interpolierten Festigkeitswerte der drei Zellstoffe nochmals übersichtlich zusammengestellt, aus der die Größenordnung der beobachteten Unterschiede hervorgeht.

Es sei noch bemerkt, daß die durchschnittliche Festigkeit des gebleichten getrockneten Sulfitzellstoffes nicht an die eines ebenfalls aus Fichtenholz hergestellten gebleichten Sulfatzellstoffes maximaler Festigkeit heranreicht, wie ihn Jayme und Mo[9]) hergestellt haben, trotzdem letzterer einen niedrigeren DP als der hier geprüfte Sulfitzellstoff aufweist. Dies ist auch schon von Jayme und Chen[10]) beobachtet worden, die die Abhängigkeit der einzelnen Festigkeitseigenschaften vom DP untersuchten und fanden, daß ein Sulfatzellstoff hoher Festigkeit einen wesentlich geringeren DP besaß als Sulfitzellstoffe von niedrigerer Festigkeit. Diese Frage bedarf noch der Aufklärung, mit der wir beschäftigt sind. Die Lösung wird vermutlich in der Art der Zellulosebegleiter zu finden sein, da die beim Sulfitaufschluß im Zellstoff verbleibenden Hemizellulosen andere chemische Zusammensetzung zeigen als die beim Sulfataufschluß nicht entfernten.

Zusammenfassung.

Die für gebleichte Zellstoffe entwickelte Methode zur Bestimmung des DP über das Xanthogenat wurde auf Zellulosen sehr hoher Lösungsviskosität und auf ungebleichte Zellstoffe ausgedehnt.

Aus der Abwandlung verschiedener Bedingungen wie Konzentration der Zellulose, der Vorquellung in Wasser, des Abietinsäure- und Glukosezusatzes, der Laugenkonzentration und der Schwefelkohlenstoffmenge ergab sich, daß der DP dieser Stoffe mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann, wenn man die Konzentration der Xanthogenatlösungen herabsetzt. An Stelle der für gebleichte Zellstoffe von DP bis 1000 anzuwendenden Konzentration von 4 Proz. wählt man bei gleichbleibender CS_2-Menge für Stoffe mit DP zwischen 1000 und 2000 die Konzentration von 2 Proz. und für Stoffe mit DP über 2000 die von 1,333 Proz. Die aus der für gebleichte Zellstoffe aufgestellten Kurve, die die Beziehung zwischen Fallzeit und DP wiedergibt, abgelesenen Werte sind dann einfach entweder mit 2 oder 3 zu multiplizieren. Für ligninfreie Zellulosen werden auf diese Weise DP-Werte erhalten, die mit denen nach der Cuoxam-Methode ermittelten gut übereinstimmen, wobei die noch vorhandenen geringen Streuungen wohl auf die Cuoxam-Methode zurückzuführen sind.

Dieselben Maßnahmen sind bei der Prüfung ungebleichter Zellstoffe zu ergreifen; diese können zwar infolge ihres Ligningehaltes keine ganz homogenen Lösungen liefern, gehen jedoch — hiervon abgesehen — zu einem solchen Grade in Lösung, daß eine Viskositätsbestimmung für praktische Bedürfnisse möglich ist. Dies wurde durch die Überführung der ungebleichten Stoffe in gebleichte auf dem schonenden Wege der Natriumchlorit-Behandlung bewiesen, die sogar noch etwas niedrigere DP zeigten als die unmittelbar an den ungebleichten Stoffen ermittelten.

Bei hohen Ligningehalten wird empfohlen, dies bei der Berechnung des DP zu berücksichtigen (Ligninkorrektur). Ein ungebleichter Fichtensulfitzellstoff zeigte, auf diese Weise geprüft, einen DP von 1915. Da er noch reichliche Mengen von Hemizellulose enthielt, muß der DP der darin befindlichen Zellulose und damit der der Holzzellulose im allgemeinen noch wesentlich höher liegen.

Bei ungebleichten Fichtensulfitzellstoffen versagt die Cuoxam-Methode vollkommen, da bei ihr die Zellstoffe nur zum Teil gelöst werden; dies ist bei ungebleichten Sulfatzellstoffen zu einem wesentlich geringeren Grade der Fall und deutet auf die großen Unterschiede hin, die zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen hinsichtlich des Sitzes des Lignins in den Faserwänden bestehen müssen. Um so bemerkenswerter ist es, daß sich diese Verschiedenheit bei der Emulsionsxanthogenierung nicht auswirkt.

Die Festigkeitseigenschaften eines ungebleichten Zellstoffes von hohem DP wurden mit denen des gebleichten vor und nach der Trocknung verglichen. Durch die Bleiche trat eine erheb-

[8]) G. Jayme und G. Schwab, Papierfabrikant **38**, 45 (1940); G. Jayme und L. Rothamel, Papierfabrikant **40**, 26, 34, 44 (1942); G. Jayme und E. Lochmüller-Kerler, Holz **5**, 10 (1942).

[9]) G. Jayme und S. Mo, Papierfabrikant **39**, 193 (1941).

[10]) In G. Jayme, Papierfabrikant **40**, 137, 145 (1942); vgl. dort Abb. 10, 11 und 12.

liche Steigerung der durchschnittlichen Festigkeit ein; der nicht getrocknete gebleichte Stoff zeigte die noch höheren Werte, besonders in ungemahlenem Zustand. Trotz des hohen DP von etwa 1650 entwickelte der gebleichte Stoff, auch vor der Trocknung, Festigkeitswerte, die nicht die eines Fichtensulfatzellstoffes niederen Durchschnittspolymerisationsgrades erreichten. Der DP ist also nicht allein maßgebend für die Festigkeitseigenschaften, die ein Zellstoff nach der Mahlung und Umformung zu einem Papierblatt entwickelt.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der königl. ungar. Horthy-Miklos-Universität, Szeged/Ungarn.

Über die Gelatine-Farbstoffphosphore.

(Zusammenfassender Bericht.)

Von P. Fröhlich und H. Mischung (Szeged, Ungarn).

(Eingegangen am 5. Mai 1944)

1. Einleitung

Die Lumineszenzerscheinungen sind seit langer Zeit vielseitig untersucht worden. Sie sind schon für sich selbst sehr interessant, waren für die Physiker aber auch bei der Lösung solcher Probleme von großer Wichtigkeit, wo es sich um allgemein gültige und bedeutende Resultate handelte. So entstand der in der Bohrschen Theorie so wichtige Gedanke, daß die Lichtemission immer mit dem Zurückkehren eines Elektrons im Atome auf seine ursprüngliche Bahn verbunden ist, in Beziehung zu der Lumineszenz zum erstenmal[1]).

Die Gelatine-Farbstofflösung bildet eine charakteristische Gruppe der organischen Phosphore. Der organische Farbstoff ist in die Gelatine als glasiges Grundmaterial eingebettet. Diese Phosphore zeigen eine lebhafte Fluoreszenz und auch eine mit dem Becquerelschen Phosphoroskop gut nachweisbare Phosphoreszenz. Diese Erscheinungen wurden von vielen untersucht[2]), so manche Einzelfragen sind schon gelöst worden, aber die unter verschiedenen Umständen vorkommende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen kann mit einer einheitlichen theoretischen Erklärung — so wie es bei den anorganischen, besonders bei den Lenardschen Phosphoren gelungen ist — noch nicht erfaßt werden. Es sind dazu noch weitere Forschungen in verschiedenen Richtungen nötig. Der unmittelbare Zweck der Untersuchungen über Gelatine-Farbstoffphosphore ist die Aufdeckung des Mechanismus des Lumineszenzprozesses. Da aber der Grundstoff, der die Farbstoffmoleküle in sich enthält, also die Gelatine, die Erscheinungen wesentlich beeinflußt, so ist die ganze Frage auch vom Gesichtspunkt der Kolloidchemie aus von großer Bedeutung.

In vorliegender Arbeit sollen die bisher erhaltenen Resultate über Gelatinephosphore kurz zusammengefaßt werden, ferner wollen wir diejenigen Probleme, welche noch geklärt werden sollen, aufweisen[3]).

2. Mit dem Bau der Gelatinephosphore zusammenhängende Probleme.

Bei der Bereitung des Gelatinephosphors wird organischer Farbstoff in Gelatine eingebettet, und zwar so, daß die Gelatine in einer wässerigen Lösung des Farbstoffes aufgelöst und dann nach Verdichtung durch Kochen auf eine Quecksilberoberfläche geschüttet wird. Nach gewisser Zeit kann man die gefärbten Gelatineplatten von bestimmter Konzentration und Dicke in festem Zustande leicht von der Quecksilberoberfläche abnehmen.

Die organischen Farbstoffe zeigen im allgemeinen für sich selbst im festen pulvrigen Zustande keine Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. In flüssiger Lösung gibt es bei verschiedenen Lösungsmitteln eine große Menge von Farbstoffen, die fluoreszieren. Dies bezieht sich speziell auch auf die Gelatinelösungen. Die flüssige Gelatinelösung der Farbstoffe zeigt nur während der Erregung eine Emission, also eine Fluoreszenz. Eine Phosphoreszenz, zu der ein gewisser Aufspeicherungsvorgang notwendig ist, bekommt man nur, wenn die Phosphore in festem Zustande sind. Manche Forscher stellten zwar fest, daß bei kolloiden Lösungen, die noch im flüssigen Zustande sind, aber eine große Viskosität haben, eine Emission mit endlich großer Abklingungszeit, also auch eine Phosphoreszenz vorkommt; es kann aber immer vorausgesetzt werden, daß ein Teil des Farbstoffes in solchen kolloiden Teilchen gelöst vorhanden ist, die sich schon im festen Zustande befinden, und die Phosphoreszenz kann dann dieser festen Phase zugeschrieben werden[4]).

Es ist fraglich, ob diese zweierlei Emissionen, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, in Molekül-

[1]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 189.

[2]) Siehe die Fußnoten in dieser Arbeit.

[3]) Ihre Erforschung ist im Physikalischen Institut für Experimentalphysik der Szegeder Universität (Ungarn) im Gange.

[4]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926).

komplexen von derselben Art, also in emittierenden Zentren von demselben Typus, zustande kommen. Dies wäre dann wahrscheinlich, wenn es gelungen wäre, bei fortwährender Verdichtung einer Gelatinelösung die Fluoreszenz kontinuierlich in eine Phosphoreszenz zu übertragen[5]). Das Resultat hierüber fiel aber negativ aus. Die Untersuchungen zeigten[6]), daß die Fluoreszenzbande, welche bei einer flüssigen Lösung erscheint, bei der festen Lösung ungeändert mit einer Abklingungszeit von 10^{-9} Sek., also als Fluoreszenz vorhanden ist, und neben dieser, aber von ihr ganz unabhängig, eine Phosphoreszenzbande mit längerer Abklingungszeit erscheint. Nach Pringsheim ist der Mechanismus der Erregung in beiden Fällen wesentlich verschieden, es ist wahrscheinlich, daß bei Fluoreszenz die Lage des Elektrons nur in einem Atome oder eventuell im Molekül geändert wird, bei der Phosphoreszenz aber handelt es sich um das Abtrennen des Elektrons vom absorbierenden Molekül. Es bleibt weiter eine offene Frage, ob zu der Abwicklung beider Prozesse zwei wesentlich verschiedene, emittierende Zentren nötig sind, oder ob derselbe Molekelkomplex, welches die Fluoreszenz vermittelt, unter entsprechenden Umständen auch zur Phosphoreszenzemission geeignet ist. Die theoretischen Überlegungen von Jablonski[7]) scheinen dies letztere zu bestätigen. Wir kommen später auf das von Jablonski aufgestellte Schema im Farbstoffmolekül, mit dem er den Lumineszenzprozeß erklärt, noch zurück. Der Mechanismus, der die Fluoreszenz und unter entsprechenden Umständen auch die Phosphoreszenz erzeugt, befindet sich im Innern der einzelnen Farbstoffmolekeln, und die Wechselwirkungen mit den benachbarten Lösungsmittelmolekeln verursachen nur eine Verschiebung und eine Verwaschung der Struktur der Banden. Diese emittierenden Zentren innerhalb der Farbstoffmolekeln sind nach Jablonski von denen der Lenardschen Phosphore ganz verschieden, letztere sind seiner Ansicht nach viel komplizierter.

Es wurde oft versucht, die Strukturformel der organischen Farbstoffe in Betracht ziehend, denjenigen Atomkomplex zu bestimmen, der für den Lumineszenzprozeß entscheidend ist. Ein Mangel der so entstandenen Theorien ist vor allem der, daß neben den beweisliefernden Beispielen immer auch Ausnahmen vorkommen.

Es gibt Farbstoffe, die nur in gewissen Lösungsmitteln eine Lumineszenz zeigen, und man kann oft nachweisen, daß der Grund dafür in der chemischen Wirkung des Lösungsmittels zu finden ist. Dort aber, wo die Gelatine als Lösungsmittel die Emissionsfähigkeit hervorbringt, kann eine solche chemische Wirkung nicht vorausgesetzt werden. Nach Pringsheim[8]) „läßt sich bei chemisch so neutralen Medien, wie Gelatine oder Eiweiß, eine chemische Einwirkung auf die Farbstoffmoleküle schwerlich annehmen". Seiner Ansicht nach übt die feste Gelatine eine schützende Wirkung gegen äußere Störungen aus, welch letztere von den Nachbarmolekeln zu dem erregten Molekül gelangen und die Emissionsfähigkeit zerstören. So zeigen z. B. durch Alkalien gefärbtes Phenolphthalein oder Malachitgrün, weiterhin Methylviolett, Methylblau, Modebraun, Viktoriascharlach 4 R und auch andere Farbstoffe, in Wasser oder Alkohol gelöst, überhaupt keine Lumineszenz, ihre festen Gelatinelösungen aber haben eine große Emissionsfähigkeit. Farbstoffe, welche schon in flüssiger Lösung fluoreszieren, besitzen in der inneren Struktur ihres Moleküls einen Bestandteil, der die nötige schützende Wirkung ausübt. Ein solcher ist nach Stark bei vielen Farbstoffen der Pyronring. Er ist auch bei dem oft untersuchten Fluoreszein vorhanden, und eben. darum ist dessen Fluoreszenz in flüssiger oder fester Gelatinelösung im wesentlichen unverändert dieselbe.

Der günstige Einfluß der festen Gelatine auf die Emissionsfähigkeit einzelner Farbstoffe kann aber nicht allein dem festen Zustande zugeschrieben werden. Es gibt Farbstoffe, z. B. Eosin, Uranin, die, in Gelatine oder Eiweiß gelöst, eine wesentlich längere Nachleuchtdauer aufweisen als in Wasserglas, trotzdem letzteres ein recht festes Grundmaterial bietet. Hier muß die molekulare Struktur des Lösungsmittels unbedingt einen wichtigen Einfluß haben.

Es ist noch nicht geklärt, inwiefern die feste Gelatine-Farbstofflösung dem Begriff der chemischen „Lösung" entspricht. Man könnte wegen der oben erwähnten Schutzwirkung der festen Gelatine auf die Emissionszentren auf eine innere engere Verbindung zwischen Gelatine und Farbstoffmolekeln schließen, aber wie man bei den Kautsky-Phosphoren sieht, genügt es zur Lumineszenz oft, wenn der Farbstoff fein verteilt an der Oberfläche eines entsprechenden porösen Körpers adsorbiert wird.

In bezug auf die innere Struktur der Gelatinephosphore ist noch zu bemerken, daß diese Phosphore mit ihrer Emission in vielen

[5]) E. Wiedemann, Wiedemann Ann. **34**, 446 (1888).

[6]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926); P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926); E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **43**, 384 (1927).

[7]) A. Jablonski, Z. Physik **94**, 38 (1935).

[8]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 223.

Hinsichten denjenigen organischen Phosphoren ähnlich sind, bei denen der aktivierende Stoff, meistens ein organischer Farbstoff, in einem kristallinen Grundstoff, z. B. in Zucker oder Benzoesäure, aufgelöst ist. Über letztere schreibt Lenard folgendes: „Zur Wirksamkeit dieser Phosphore ist ein sehr inniges Durchdringen des Grundmaterials mit dem Leuchtstoff nötig (Eintritt in das Kristallgitter?), also offenbar ähnlich, wie es durch die Präparation bei den Erdalkaliphosphoren erreicht wird. Bloße Adsorption des Farbstoffes an die organischen Grundmaterialien liefert keine Phosphore.“[9]) Nach den neuesten Untersuchungen hat die Gelatine einen kristallinen und auch einen amorphen Anteil[10]). Man kann sie aber durch geeignete Maßnahmen auch völlig amorph herstellen. Es wäre nun sehr interessant zu wissen, ist aber noch nicht geklärt, ob die kristalline Struktur auch bei den Gelatinephosphoren eine so wichtige Rolle für die Zentrenbildung spielt wie bei den Kristallphosphoren.

Die reine Gelatine zeigt auch ohne aktivierenden Stoff eine Emission, und zwar eine grünliche Fluoreszenz und eine weiße, das ganze Spektrum in sich enthaltende, schwache Phosphoreszenz. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Lumineszenz auch hier von organischen Fremdstoffen, die in die Gelatine eingebettet sind, etwa von Verunreinigungen verursacht ist[11]).

3. Die Emissionsbanden und ihre charakteristischen Eigenschaften.

a) Spektrale Verteilung. Bei den Untersuchungen über Farbstoffphosphore wird von den Forschern die Farbe der Emission oft nur qualitativ angegeben, sie bezeichnen somit den Schwerpunkt der Emissionsbande an gewisser Stelle des Spektrums. Aus solchen Beschreibungen[12]) ist bekannt, daß bei Zimmertemperatur die feste Gelatinelösung von Methylviolett ein glührotes Nachleuchten zeigt, Äskulin ein bläulichgrünes, Erythrosin und Eosin w.gelblich ein grünlichgelbes, Aurantia ein gelbes, Chrysanilin ein gelblichgrünes, Jodgrün, Auramin und Viktoriascharlach 4 R ein grünes, Marineblau ein blaues, Safranin und Rosebengale ein gelblichrotes, Rhodamin B und Rhodamin S ein orangegelbes, und schließlich Fuchsin, Modebraun, Eosin, Methylenblau, Gentianaviolett und Gentianablau haben eine rote Phosphoreszenz von verschiedenem Farbton und verschiedener Intensität. Die Farbe der Emission ist von dem Lösungsmittel oft unabhängig, aber bei manchem Farbstoff ändert sich die oben angegebene Farbe, wenn statt Gelatine ein anderes Lösungsmittel gebraucht wird. So wird z. B. die rote Emission von Methylenblau in eine gelbliche übergehen, wenn der Farbstoff statt in Gelatine in Zucker gelöst wird, und die gelblichrote Emission von Safranin und die blaue von Marineblau geht in der Zuckerlösung in eine rote über.

Die Farbe der Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist bei Zimmertemperatur manchmal dieselbe[13]), dies ist aber nicht immer der Fall. Bei visueller Beobachtung zeigt sich oft nur eine kleine Verschiebung der Farbschattierung, der Schwerpunkt der Phosphoreszenz verschiebt sich bei Zimmertemperatur gegenüber derjenigen der Fluoreszenz gewöhnlich gegen längere Wellen. So ist die Fluoreszenz von Rhodulin Orange, von Eosin w. und von Erythrosin gelblichgrün von verschiedenem Tone, ihre Phosphoreszenz ist nach gelb hin verschoben. Die Fluoreszenz von Rhodamin S und Eosin A salzfrei ist gelblichgrün, ihre Phosphoreszenz orangegelb. Sehr auffallend ist diese Verschiebung z. B. bei Äskulin, wo sich während der Erregung eine Fluoreszenz von lebhafter blauer Farbe zeigt, beim Einstellen der Erregung aber tritt ein Farbumschlag auf, weil die Phosphoreszenz von der Fluoreszenz ganz verschieden und zwar grün ist. Der Farbumschlag ist eine häufig vorkommende Erscheinung, man findet sehr interessante und auffallende Fälle, wenn man die Phosphore bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Einen genaueren Überblick über die Emission bekommt man nur, wenn man die Banden spektral zerlegt untersucht[14]). Es gibt Banden, und zwar hauptsächlich in der Phosphoreszenz, die wegen ihrer schwachen Intensität oder kurzen Nachleuchtdauer in der Gesamtemission kaum zur Geltung kommen, aber z. B. bei Aufnahmen mit einem Spektrographen gut sichtbar sind.

Die Fluoreszenz erscheint im Spektrum bei

[9]) Handbuch der Experimentellen Physik Bd. XXIII/1 (Wien 1928), 562.

[10]) Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper; Handbuch der Kolloidwissenschaft Bd. VI (Dresden 1933), 134.

[11]) Siehe Fußnote 9.

[12]) G. C. Schmidt, Wiedemann Ann. **58**, 103 (1896); Ann. Phys. **65**, 247 (1921); P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 235; Handbuch der Experimentellen Physik, Bd. **23**/I. (Wien 1928), 564.

[13]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926) (Rhodulin-Farbstoff); P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926) (Rhodamin-Farbstoff).

[14]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926); P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926); P. Fröhlich, Math. Term. tud. Ért. **52**, 789 (1935); Acta Chem. Min. Phys. **4**, 1 (1934); P. Fröhlich und I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **58**, 927 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 93 (1939).

Farbstofflösungen ganz allgemein als eine breite Bande, sie ist immer asymmetrisch, fällt nach den kurzen Wellenlängen zu steil, gegen Rot langsamer ab[15]). Die ausführliche photometrische Untersuchung der Fluoreszenzbanden für feste Gelatinelösungen ist erst im Gange.

Die Phosphoreszenz der Farbstofflösungen ist speziell auch in Gelatinelösungen ausführlich untersucht worden[16]). Auch diese Banden sind in gewissem Konzentrationsintervall bei entsprechenden Temperaturen asymmetrisch, und zwar bei den kürzeren Wellenlängen steiler. Der asymmetrische Charakter zeigte sich aber nicht in jedem Falle.

b) Temperaturabhängigkeit. Wie schon erwähnt, stimmt die Fluoreszenzemission mit der Phosphoreszenz nur in manchen Fällen überein (z. B. Rhodamin B in Gelatine). Ihre Intensität und spektrale Verteilung kann schon bei Zimmertemperatur wesentlich verschieden sein (z. B. Äskulin), aber eine große Verschiebung pflegt besonders dann hervorzutreten, wenn man die Temperatur ändert.

Nach Pringsheim und Wawilow[17]) besteht die Emission der festen Farbstofflösungen im allgemeinen aus zwei charakteristischen Banden. Die spektrale Lage der einen Bande fällt mit derjenigen Fluoreszenzbande zusammen, welche bei dem fraglichen Farbstoff im flüssigen Zustande erscheint, diese Bande ist während der Erregung bei jeder Temperatur sehr intensiv und erscheint in der Emission auch nach Aufhören der Erregung, aber sie erscheint in dem Nachleuchten von relativ kleiner Intensität, von kurzer Abklingungszeit und nur bei entsprechend hohen Temperaturen. (Diese wurde von den Autoren Fluoreszenzbande genannt.) Neben ihr erscheint — nur in festen Lösungen — eine zweite Bande, die im Gegensatz zu der vorherigen während der Erregung nur eine unbedeutende Intensität aufweist, im Nachleuchten aber relativ stärker ist, und bei tiefen Temperaturen ist nur sie allein in der Phosphoreszenz vorhanden. Im Nachleuchten von Äsculin ist sie schon bei Zimmertemperatur überwiegend. (Sie wurde Phosphoreszenzbande genannt[18]).)

Nach den erwähnten Autoren ist diese letztere Bande immer gegen längere Wellen verschoben, und deswegen zeigt sich bei Aufhören der Erregung, besonders bei tiefen Temperaturen, immer ein langwelliger Farbumschlag. Später aber ging aus den allgemeineren Untersuchungen von Fröhlich hervor[19]), daß der Farbumschlag auch in Richtung der kürzeren Wellen häufig vorkommt, es kann in manchen Fällen bei entsprechenden Temperaturen sogar ein zweifacher Farbumschlag eintreffen. So zeigt z. B. Rhodamin S von der Konzentration 10^{-2} g Farbstoff pro Kubikzentimeter Gelatine bei jeder Temperatur eine gelblichgrüne Fluoreszenz, und stellt man die Erregung ein, so geht die Fluoreszenz bei 20° C mit einem langwelligen Farbumschlag in eine orangegelbe Phosphoreszenz über. Dieselbe Erscheinung ist auch bei — 180° C zu sehen, aber jetzt erscheint nach ungefähr 3 Sek. noch ein zweiter, und zwar ein kurzwelliger Farbumschlag, der Phosphor emittiert mit einer Dauer von 2,5 Sek. eine grünlichblaue Phosphoreszenz. Die Erscheinung erklärt sich offenbar daraus, daß der Phosphor bei dieser Temperatur zwei Phosphoreszenzbanden von verschiedener Abklingungszeit hat, deren eine im Spektrum von der Fluoreszenzbande nach längeren Wellen, deren andere nach kürzeren Wellen stattfindet. Die Erscheinung ist bei manchen intensiv lumineszierenden Farbstofflösungen sehr interessant und sehenswürdig.

Daß der beschriebene Farbumschlag durch die Änderung der Temperatur in so großem Maße beeinflußt wird, ist daraus zu erklären, daß sich die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenzemission bei Temperaturänderungen auf ganz verschiedene Weise verhält. Die Intensität der Fluoreszenzemission ändert sich nach den bisherigen Untersuchungen mit der Temperatur kontinuierlich, und zwar wächst die Energie mit sinkender Temperatur, aber die spektrale Verteilung und der Schwerpunkt der Bande, also ihre Farbe, ist im großen und ganzen von der Temperatur unabhängig. Die Banden der Phosphoreszenz sind hingegen überaus temperaturabhängig, und zwar nicht nur in ihrer Intensität, sondern auch in ihrer spektralen Lage, und diese Abhängigkeit hat keine ständige Richtung, sondern es zeigen sich gewisse Temperaturoptima, und all dies ist auch bei demselben Phosphor für verschiedene Banden ganz verschieden. Die Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzbanden wurde für Rhodulin Orange N in fester Gelatine ausführlich untersucht, es wurde

[15]) S. J. Wawilow, Z. Physik **22**, 266 (1924); P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926); W. L. Lewschin, Z. Physik **43**, 230 (1927); **72**, 368 (1931).

[16]) P. Fröhlich, Math. Term. tud. Ért. **52**, 789 (1935); Acta Chem. Min. Phys. **4**, 1 (1934); P. Fröhlich und I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **58**, 927 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 93 (1939).

[17]) P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926).

[18]) Der ihr gegebene Name ist nicht ganz glücklich gewählt, denn beide Banden nehmen an der Fluoreszenz und auch an der Phosphoreszenz teil, nur in verschiedenem Maße. Siehe auch bei E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **43**, 384 (1927).

[19]) P. Fröhlich, Math. Term. tud. Ért. **52**, 789 (1935); Acta Chem. Min. Phys. **4**, 1 (1934).

auch der Einfluß der Konzentration in Betracht gezogen[20]).

c) Konzentrationsabhängigkeit. Die Konzentration beeinflußt vor allem andern die Intensität der Emission, sie ändert aber in manchen Fällen auch die spektrale Verteilung der Bande.

Bei flüssigen Farbstofflösungen, wenn es sich um genügend kleine Konzentrationen handelt, ist die Fluoreszenzintensität von der Konzentration unabhängig, die Emission ist also, auf gleiche Zahl der Farbstoffmolekel umgerechnet, konstant. Nach Lewschin[21]) aber tritt schon hier eine gewisse Auslöschung auf, die Ausbeute ergibt sich nämlich kleiner als eins. Bei größeren Konzentrationen wirken die Farbstoffmolekel störend aufeinander, die Intensität zeigt eine exponentielle Abnahme[22]). Die von Perrin herstammende exponentielle Formel wurde von Predwotitelew geändert[23]). Er setzte voraus, daß die vom lumineszierenden Stoff aufgenommene Energie teilweise zur Erregung, teilweise zur Dissoziation verbraucht wird, und ein Teil von ihr in Wärme übergeht. Es ist merkwürdig, daß die Konzentrationsänderung die spektrale Verteilung der Fluoreszenz manchmal auch bei demselben Farbstoff ganz verschiedenartig beeinflußt, je nachdem was für ein Lösungsmittel gebraucht wird[24]). So verschiebt sich z. B. die Emission von Erythrosin B in Äthylalkohol oder von Eosin G, in Glyzerin gelöst, bei wachsender Konzentration beträchtlich gegen Rot, in Wasser gelöst, zeigt sich dagegen kein solcher Effekt. Nach Banow kann man den Grund der Verschiebung darin suchen, daß durch den Zusammenstoß der erregten und unerregten Molekel ein Teil der Lichtenergie in eine Energie von anderer Art übertragen wird, und so das Lichtquant der Fluoreszenz kleiner wird. Er erwähnt als einen wahrscheinlichen Grund auch die von Lewschin in ähnlicher Hinsicht oft erwähnte Polymerisation der Farbstoffmoleküle.

Die Angaben über feste Lösungen beziehen sich bei den Autoren gewöhnlich auf die gesamte Emission, es handelt sich also um die Fluoreszenz, welche auch die Phosphoreszenz von relativ kleiner Intensität in sich enthält[25]). Mit wachsender Konzentration ändert sich die Farbe der Emission, und ihre Intensität nimmt sukzessive ab. Die Kurve der Auslöschung, beziehungsweise der Gang derjenigen Funktion, welche den Zusammenhang zwischen der Gesamtintensität und der Konzentration angibt, stimmt mit den bei flüssigen Lösungen gewonnenen Resultaten überein. Perrin und Wawilow erklären die sukzessive Auslöschung gegen größere Konzentrationen mit den Zusammenstößen zweiter Art zwischen den Farbstoffmolekeln. Lewschin versuchte die Einordnung der Farbstoffmolekel und Lösungsmittelmolekel — in bezug auf die Konzentration — rechnerisch zu verfolgen, und kam zu dem Schluß, daß man zur Erklärung der Auslöschung voraussetzen muß, daß sich manche Farbstoffmolekel zu Fluoreszenz unfähigen Molekelgruppen polymerisieren. Die Polymerisation der Farbstoffmoleküle kann eine Auslöschung aus zweierlei Gründen hervorbringen. Einerseits kann durch sie das emittierende Zentrum in verschiedenem Maße zerstört werden, andererseits kann der Übergang erleichtert werden, durch den die bei der Erregung aufgenommene Energie in eine Wärmeenergie überführt wird, bevor die Emission eintreten würde. Nach Merrit[26]) nehmen an der Molekelpolymerisation auch Lösungsmittelmolekel teil. Das Lösungsmittel kann ansonsten bei der Emission eine verschiedenartige Rolle spielen. Lewschin meint, daß die Lösungsmittelmolekel im emittierenden Zentrum selbst keinen Anteil haben, sondern daß sie auf die emittierenden Farbstoffmolekel eine unmittelbare auslöschende Wirkung ausüben, und diese ist wegen der großen Zahl der Lösungsmittelmolekel von der Farbstoffkonzentration unabhängig, andererseits aber werden die Farbstoffmolekel durch das Lösungsmittel voneinander getrennt, und dadurch in ihrer eigenen auslöschenden Wirkung verhindert. Diese letztere, schützende Wirkung nimmt mit wachsender Farbstoffkonzentration natürlich ab.

Die Fluoreszenz der festen Gelatinelösungen ist — wie schon erwähnt — quantitativ und spektral zerlegt noch nicht untersucht worden. Die Phosphoreszenzbanden von Rhodulin Orange N sind 0,0025 Sek. nach der Erregung im Konzentrationsbereiche 10^{-1}—$10^{-3{,}75}$ g Farbstoff pro Kubikzentimeter Gelatine bei den Temperaturen +100° C, +20° C, —70° C und —180° C bestimmt[27]). Die Phosphoreszenz ist ein sehr breiter

[20]) P. Fröhlich und I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **58**, 927 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 93 (1939).

[21]) W. L. Lewschin, Z. Physik **43**, 230 (1927).

[22]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 225; F. Perrin, C. R. Acad. Sci. **178**, 1978 (1924); S. J. Wawilow, Z. Physik **31**, 750 (1925); F. Vitte, J. chim. phys. **26**, 276 (1929).

[23]) A. S. Predwotitelew, Z. Physik **32**, 861 (1925).

[24]) A. W. Banow, Z. Physik **58**, 811 (1929).

[25]) W. L. Lewschin, Z. Physik **43**, 230 (1927).

[26]) E. Merritt, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 613 (1926).

[27]) P. Fröhlich und I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **58**, 927 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 93 (1939).

zusammengesetzter Bandenkomplex, der sich von ungefähr 475 $\mu\mu$ bis 900 $\mu\mu$ erstreckt und in mehrere Teilbanden trennbar ist. Zieht man die Gesamtemission in Betracht, so findet man, daß ihr Schwerpunkt bei jeder gegebenen Temperatur mit wachsender Konzentration sich gegen längere Wellenlängen verschiebt, das Maß der Verschiebung aber bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist. Daraus sieht man schon, daß, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Emission eines Phosphors charakterisieren will, man in jedem Falle auch die Konzentration angeben muß. Um so mehr ist dies der Fall, wenn man in Betracht zieht, daß die emittierte Gesamtenergie für jede Temperatur ein anderes Konzentrationsmaximum hat. Die optimale Konzentration ist bei tieferen Temperaturen größer. Betrachtet man hingegen bei fest gegebener Konzentration das Temperaturoptimum, so ergibt sich als solches für größere Konzentrationen eine tiefere Temperatur als für kleinere Konzentrationen.

Der Bandenkomplex der Phosphoreszenz des oben erwähnten Farbstoffes wurde in Teilbanden getrennt[28]), und es ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: Bei jeder Konzentration verschieben sich die Maxima sämtlicher Teilbanden gegen längere Wellen, also gegen Rot, wenn die Temperatur sinkt. Bei jeder Temperatur verschieben sich die Maxima sämtlicher Teilbanden gegen kürzere Wellen, also gegen Violett, wenn die Konzentration abnimmt. Bezeichnet man die einzelnen Teilbanden z. B. von den kürzeren Wellenlängen nach längeren hin der Reihe nach mit der Ordnungszahl I., II., III. ... und zieht man jetzt die zu derselben Ordnungszahl gehörenden Teilbanden in Betracht, so haben diese bei jeder gegebenen Konzentration ein Temperaturoptimum und bei jeder gegebenen Temperatur ein Konzentrationsoptimum. Das Temperaturoptimum ist für die Teilbanden von verschiedener Ordnungszahl immer dieselbe und befindet sich für kleinere Konzentrationen bei größeren Temperaturen. Die optimale Konzentration ist für die Teilbanden von verschiedener Ordnungszahl nicht dieselbe, sondern die Teilbanden von größerer Ordnungszahl (also gegen längere Wellen) erreichen ihr Maximum der Reihe nach bei größeren Konzentrationen. In jedem Bandenkomplex findet man immer eine Teilbande, deren Intensität in Vergleich zu den anderen Teilbanden maximal ist. Bei gegebener Temperatur verschiebt sich dieses Maximum mit abnehmender Konzentration gegen kleinere Ordnungszahlen und bei gegebener Konzentration mit abnehmender Temperatur gegen größere Ordnungszahlen. Es wäre sehr wichtig, mehrere verschiedenartige Farbstoffe recht ausführlich zu untersuchen, um zu konstatieren, ob diese Regelmäßigkeiten einen allgemeineren Charakter haben.

[28]) Borissow, Ann. Phys. **42**, 1332 (1913).

d) Polarisation. Die Emission der Farbstofflösungen hat eine charakteristische Eigenschaft, die Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist nämlich unter entsprechenden Umständen polarisiert. Die Eigenschaft wurde von Weigert entdeckt[29]), und seitdem wurden so manche Untersuchungen durchgeführt, um diese Frage zu klären. Die Emission ist, auch mit normalem Licht erregt, polarisiert, in diesem Falle hängt der Polarisationsgrad p von der Richtung der Beobachtung ab[30]). Erregt man mit polarisiertem Lichte, so ist der partielle Polarisationsgrad der Emission größer[31]), und er ist in der zum erregenden Vektor vertikalen Ebene von der Beobachtungsrichtung unabhängig. Nach Weigert ist das erregte Zentrum ein heteropolares Gebilde, dessen verhältnismäßig große Längsdimension die ausgezeichnete Richtung gibt[32]). Diese kann nur durch einen indirekten Mechanismus vernichtet werden, und deswegen ist nur die sensibilisierte Fluoreszenz unpolarisiert.

Bei flüssigen Lösungen hat für die Fluoreszenz der Polarisationsgrad p mit sich ändernder Konzentration beiläufig denselben Gang wie die Fluoreszenzintensität selbst; bei genügend großen Konzentrationen ist p beiläufig Null, gegen kleinere Konzentrationen nimmt der Wert von p zu und strebt gegen einen konstanten Grenzwert[33]). Derselbe Effekt, welcher bei großen Konzentrationen die Emissionsfähigkeit hindert, hat zu gleicher Zeit eine depolarisierende Wirkung. Auch das Steigen der Temperatur verkleinert den Polarisationsgrad. Es wurde außer der Viskositätsänderung auch ein unmittelbarer Temperatureffekt gefunden[34]), und die erhöhte termische Bewegung der Teilchen hat auch Perrin in seiner theoretisch abgeleiteten Formel für den Polarisationsgrad in Betracht gezogen[35]). Es ist für die Polarisation von Vorteil, wenn das Molekulargewicht groß und die Verweilzeit τ des emittierenden Zentrums klein ist[36]). Der Polarisationsgrad p

[29]) F. Weigert, Verh. Dtsch. Phys. Ges. (3), **1**, 100 (1920); Physik. Z. **23**, 232 (1922); G. C. Schmidt, Physik. Z. **23**, 233 (1922).

[30]) P. Fröhlich, Z. Physik **35**, 193 (1925).

[31]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **16**, 135 (1923).

[32]) F. Weigert und G. Käppler, Z. Physik **25**, 99 (1924).

[33]) E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **24**, 24 (1924); E. Gaviola, Z. Physik **42**, 862 (1927).

[34]) W. L. Lewschin, Z. Physik **26**, 274 (1924).

[35]) Fr. Perrin, Ann. Phys. **12**, 169 (1929).

[36]) Aber nur bei flüssigen Lösungen, bei festen ist p von τ unabhängig, und so ist p während der Abklingung konstant. Siehe: W. L. Lewschin, Z. Physik **32**, 307 (1925).

nimmt mit der Viskosität der Lösung zu, über eine gewisse Grenze hinaus aber ist er von ihr unabhängig, dies wurde von Lewschin auch theoretisch begründet[37]). Was den Einfluß der Viskosität betrifft, so muß man zwischen homogenen und heterogenen Lösungen wesentlich unterscheiden, bei letzterer muß eine jede Phase für sich in Betracht genommen werden[38]). In Kolloidlösungen überwiegt die flüssige Phase, und so ergibt sich trotz der großen Viskosität ein kleinerer Wert von p als in einer homogenen Lösung, z. B. in Glyzerin, wenn auch die Viskosität von derselben Größe ist. Bei verschiedenartigen Gelatinen hat nicht so sehr die Viskosität, sondern der Kolloidbetrag einen entscheidenden Einfluß auf den Polarisationsgrad. Nach den bisherigen Untersuchungen hat das magnetische und das elektrische Feld auf den Wert von p keinen Einfluß[39]).

Der Polarisationsgrad ist von der erregenden Wellenlänge abhängig, sein Wert nimmt gegen längere Wellenlängen zu[40]), gegen kürzere Wellen aber hat das Abnehmen von p eine Grenze, und es zeigt sich in der Änderung von p mit der erregenden Wellenlänge eine gewisse Periodizität[41]). Nach den bisherigen Untersuchungen ist der Wert von p in einer Bande von der Wellenlänge der Emission unabhängig. Bei festen Farbstofflösungen zeigt sich zwar in der Fluoreszenz gegen längere Wellen hin eine Abnahme von p (z. B. Äskulin in Gelatine), aber dies ist damit zu erklären, daß es sich hier nicht um eine einzige Bande, sondern um das Überlagern von Banden mit verschiedenem Charakter handelt[42]).

Aus früheren Untersuchungen erfuhr man, daß für feste Gelatinelösungen bei Zimmertemperatur der Polarisationsgrad in der Fluoreszenz und in der Phosphoreszenz denselben Wert hat, und zwar beiläufig 20 Proz., außerdem ändert sich p während der Abklingung der Phosphoreszenz nicht[43]). Bei —180° C ist p in der Fluoreszenz ganz unverändert, der Wert von p in der Phosphoreszenz ist aber null. Bei Äskulin zeigt sich das Fehlen der Polarisation schon bei Zimmertemperatur, der Zustand $p = 0$ ist nämlich eine Eigenschaft derjenigen Bande, welche von Wawilow, wie schon oben ausführlich erwähnt, Phosphoreszenzbande genannt wurde. Manche Autoren haben die Ansicht, daß hier, ebenso wie bei der progressiven Phosphoreszenz des auf —180° C abgekühlten Alkohols und bei den Lenardschen Phosphoren ganz allgemein, zwischen der Absorption und Emission ein Zwischenmechanismus zustande kommt, an dem nicht nur das eigentlich wirksame Molekül beteiligt ist, und so kann die ausgezeichnete Richtung in der Emission nicht mehr zur Geltung kommen[44]).

Neuere Untersuchungen, die sich auf die Phosphoreszenz verschiedener Farbstoffe in fester Gelatinelösung beziehen, führten zu interessanten Resultaten über die Polarisation[45]). Nach diesen nimmt der Wert von p mit abnehmender Konzentration zu, und bei einzelnen Farbstoffen zeigt sich gegen den früher gefundenen Wert von 20 Proz. ein viel größerer, und zwar ein Wert von 35 Proz. Kühlt man den Phosphor auf —180° C herab, so ist p gleich null oder negativ, bei manchen Farbstoffen und entsprechenden Konzentrationen zeigte sich sogar ein Wert von —20 Proz.[46a]). Der absolute Wert von p ist bei kleineren Konzentrationen immer größer. Ein positiver Wert ergab sich bei den tiefen Temperaturen für p überhaupt nicht. Der negative Wert scheint ganz unabhängig davon zu sein, ob der Phosphor einen kurzwelligen oder einen langwelligen Farbumschlag zeigt.

Wenn man den Phosphor auf —180° C abkühlt, und dann wieder sukzessive erwärmt, so bleibt der Wert von p eine Zeitlang konstant (negativ oder null), dann wächst er monoton bis zu einem selektiven Maximum, nachher sinkt er ein wenig und nimmt schließlich einen konstanten Wert an. Das Maximum erreicht in einzelnen Fällen auch 50 Proz. Der Polarisationszustand ist bei einer gewissen Temperatur ganz verschieden, je nachdem, ob man den Phosphor

[37]) W. L. Lewschin, Z. Physik **32**, 307 (1925).
[38]) W. L. Lewschin, Z. Physik **34**, 330 (1925).
[39]) A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **18**, 317 (1923); P. Fröhlich und L. Gombay, Math. Term. tud. Ért. **59**, 846 (1940); Kolloid-Z. **94**, 147 (1941).
[40]) P. Fröhlich, Z. Physik **35**, 193 (1925).
[41]) S. J. Wawilow, Z. Physik **55**, 690 (1929); S. M. Mitra, Z. Physik **97**, 138 (1935).
[42]) P. Pringsheim und S. J. Wawilow, Z. Physik **37**, 705 (1926).
[43]) A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **17**, 287 (1923); Z. Physik **18**, 317 (1923); W. L. Lewschin, Z. Physik **32**, 307 (1925).
[44]) A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **18**, 317 (1923).
[45]) P. Fröhlich und L. Gombay, Math. Term. tud. Ért. **59**, 846 (1940); Kolloid-Z. **94**, 147 (1941).
[46a]) Die Definition von p ist folgende [z. B. Wood: Physical Optics, S. 229 (New York 1924)]. Die zueinander senkrecht stehenden Extremwerte der Lichtvektoren vom partiell polarisierten Lichte seien a und b, dann ist

$$p = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}.$$

Es wird gewöhnlich $a > b$ gewählt, und somit p positiv.

Wenn aber das partiell polarisierte Licht durch linear polarisiertes Licht erregt wird, so ist für die Richtung von a die Richtung des erregenden Lichtvektors maßgebend. Es wird also der dem erregenden Lichtvektor parallele Vektor mit a bezeichnet, gleich ob $a > b$ oder $a < b$ ist. In letzterem Falle ist dann p negativ.

von der Zimmertemperatur unmittelbar auf die fragliche Temperatur gebracht hat, oder ob man ihn vorher auf —180° C abkühlt und dann sukzessive auf die fragliche Temperatur erwärmt. Die Untersuchungen zeigen, daß der Phosphor bei einer gewissen Temperatur nur dann einen negativen Wert von p zeigt, wenn er vorher unter eine gewisse kritische Temperatur gebracht wird, im entgegengesetzten Falle ist der Wert von p im Temperaturintervalle der negativen Polarisation nur konstant null. Das Ausfrieren des Phosphors hat auf die Struktur der Emissionszentren also einen wesentlichen Einfluß. Auch hohe Temperaturen üben auf die Zentren eine verändernde Wirkung aus; wird der Phosphor einmal erwärmt und dann wieder abgekühlt, so zeigt p keine negativen Werte mehr, sondern ist konstant null, wächst dann bei weiterer Erwärmung monoton, und nach einem gewissen positiven Werte bleibt er wieder konstant. Es zeigt sich jetzt also kein selektives Maximum.

Diese Resultate sind mit den Theorien von Perrin[46]) und Jablonski[47]) in bestem Einklang und führen zu gewissen Ergänzungen derselben. Man muß voraussetzen, daß der durch den Absorptions- und Emissionsoszillator gebildete Winkel durch Temperaturänderungen beeinflußt wird, und je kleiner dieser Einfluß, um so stabiler nennt man den Phosphor.

4. Die Abklingung der Emission.

Wie bekannt, nimmt die Intensität der Lumineszenz während der Emission sukzessive ab, es zeigt sich nach Ausschalten des erregenden Lichtes eine Abklingung. Einfache theoretische Überlegungen führen ganz allgemein zu einem exponentiellen Gesetz[48]), die Konstanten der exponentiellen Gleichung und die mit diesen Konstanten in einfacher Beziehung stehende Abklingungszeit ist für die Emission charakteristisch.

Die Probleme und die bisher erhaltenen Resultate über die Abklingung der Emission von flüssigen Farbstofflösungen sind mit denen der Fluoreszenz von festen Farbstofflösungen sozusagen ganz identisch[49]). Der wesentliche Unterschied zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz der festen Lösungen aber war gerade durch die charakteristische Verschiedenheit der Abklingungszeiten zu entscheiden.

Die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen wurde hauptsächlich von Gaviola untersucht, er benützte das von ihm konstruierte Fluorometer mit der Kerr-Zelle, welches für die Messung von sehr kleinen Zeiten sehr geeignet ist[50]). Die Abklingungszeit ergab sich bei variierender Konzentration der Lösung mit der Emissionsausbeute parallel, sie nimmt also gegen größere Konzentrationen ab. Die Abklingungszeit wird wahrscheinlich nicht nur durch das Zusammenstoßen der gelösten Molekel untereinander herabgesetzt, sondern sie wird auch durch das Zusammenstoßen der Farbstoffmolekel mit den Lösungsmittelmolekeln verkleinert. Dies ist daraus zu schließen, daß sich die Abklingungszeit beim Erhöhen der Temperatur verkleinert, aber dieser Temperatureffekt zeigt sich von der Konzentration unabhängig. Wie bei der Konzentrationsänderung scheint auch bei der Änderung der Temperatur eine Parallelität in der Wirkung auf die Abklingung beziehungsweise auf die Helligkeit zu bestehen. Das exponentielle Gesetz wird nach Wawilow[51]) dann gestört, wenn zwischen den erregten und den unerregten Farbstoffmolekeln ein Zusammenstoß zweiter Art vorkommt. Er berechnet die zum auslöschenden Stoß nötige Zeit, zieht auch die Theorie über Stöße zweiter Art von Leontowitsch[52]) in Betracht, und es ergab sich für die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen, ebenso wie bei Gaviolas Messungen, der Wert 10^{-9} Sek. Nach den neueren Untersuchungen von Jablonski[53]) ist die Abklingung der polarisierten Fluoreszenz nicht exponentiell. Erregt man mit polarisiertem Lichte, und beobachtet man dasjenige emittierte Licht, welches senkrecht zur Richtung des erregenden Lichtvektors heraustritt, so ist nur die Abklingung von derjenigen Komponente exponentiell, deren Schwingungsrichtung mit der Schwingungsrichtung des erregenden Vektors einen Winkel von 54,72° bildet. Die mittlere Abklingungszeit dieser Komponente ist mit der mittleren Verweilzeit der erregten Molekel gleich. Die Abklingungszeit hängt von dem Depolarisationsgrad der Fluoreszenz ab, und die Abklingung ist immer für diejenige Komponente der Emission eine schnellere, welche dem erregenden Lichtvektor parallel ist, der senkrechte Vektor klingt langsamer ab[54]).

Bei festen Lösungen, wie schon oben erwähnt, zeigt sich neben der Fluoreszenz die Phosphoreszenzemission, die sich von ihr durch ihre große Abklingungszeit wesentlich unterscheidet. Die Untersuchungen zeigten wieder-

[46]) Fr. Perrin, Ann. Phys. **12**, 169 (1929).
[47]) A. Jablonski, Z. Physik **96**, 236 (1935).
[48]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 164.
[49]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Z. Physik **35**, 920 (1926).
[50]) E. Gaviola, Z. Physik **35**, 748 (1926); Ann. Phys. **31**, 681 (1926); Z. Physik **42**, 862 (1927).
[51]) S. J. Wawilow, Z. Physik **50**, 52 (1928).
[52]) M. Leontowitsch, Z. Physik **50**, 58 (1928).
[53]) A. Jablonski, Z. Physik **95**, 53 (1935).
[54]) W. Szymanowski, Z. Physik **95**, 466 (1935).

holt, daß zwischen diesen kein kontinuierlicher Übergang existiert[55]), auch dann nicht, wenn — wie es oft vorkommt — die spektrale Lage der Fuoreszenz- und Phosphoreszenzbande dieselbe ist.

Die Zeitdauer der Phosphoreszenz ist bei festen Gelatine-Farbstofflösungen höchstens einige Sekunden (verhältnismäßig groß ist z. B. die Abklingungszeit von Rhodulin Orange N, sie beträgt 8—10 Sek. und ist deswegen auch für Demonstrationszwecke sehr geeignet), bei vielen Farbstoffen verschwindet die Emission schon nach einem Bruchteil einer Sekunde, wenn man die Erregung unterbricht.

Den zeitlichen Verlauf, also den Gang der Abklingung, untersuchte zuerst Pospielow[56]), aber nur qualitativ. Dann wurde sie ausführlich von Benkö[57]) untersucht. Die sogenannte Abklingungskonstante ergab sich für die verschiedenen Punkte der Intensität – Zeit – Kurve konstant, dies entspricht einer Abklingung von exponentiellem Charakter. Die Geschwindigkeit der Abklingung nimmt zu, wenn man bei gegebener Temperatur die Farbstoffkonzentration vergrößert, oder wenn man bei einer gegebenen Konzentration auf höhere Temperaturen übergeht, die Abklingungszeit ist also in diesen Fällen kleiner, und zwar ganz unabhängig davon, ob die Änderung der Temperatur, beziehungsweise der Konzentration, eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Emissionsintensität zur Folge hat. Eine Parallelität zwischen der Emissionsausbeute und der Abklingungszeit, wie sie bei der Fluoreszenz der flüssigen Lösungen gefunden wurde und nach der klassischen Theorie zu erwarten ist, zeigte sich hier also nicht. Die Abklingungszeit ist für die verschiedenen Wellenlängen im Spektrum der Emissionsbande verschieden, sie ist z. B. bei dem ausführlich untersuchten Eosin A salzfrei gegen längere Wellen, also gegen Rot, größer. Es ist wahrscheinlich, daß man nur dann eine einheitliche Abklingung bekommen würde, wenn man die bei den Emissionsuntersuchungen[58]) erwähnten Teilbanden voneinander getrennt untersuchen könnte. Es folgt für feste Farbstoffphosphore aus Jablonskis theoretischen Erklärungen und abgeleiteten Formeln[59]), daß die Abklingungszeit mit abnehmender Temperatur zunimmt und unter einer gewissen Temperatur einen von der Temperatur unabhängigen konstanten Wert erreicht. Es ergab sich auch, daß die Abklingung immer exponentiell abläuft, wenn die Moleküle einen einzigen metastabilen Zustand haben, und umgekehrt. Sind mehrere metastabile Zustände vorhanden, so kann das Molekül auf thermischem Wege von einem in den anderen kommen, und so geht die Abklingung nicht mehr exponentiell vor sich.

Es ist noch zu bemerken, daß eine Abweichung vom exponentiellen Gesetz der Abklingung immer zu erwarten ist, wenn sich das Emissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum überschneidet[60]). Wegen der wiederholten Reabsorption der Emission kann eine Verlängerung der Emissionszeit zustande kommen. Diese Erscheinung wird von Wawilow Pseudophosphoreszenz genannt.

5. Die Erregung der Phosphore.

Um die spektrale Verteilung der Erregung zu bestimmen, muß man die Absorptionsbanden untersuchen. Es ist natürlich immer zu prüfen, ob die Absorptionsbande auch eine erregende Bande ist, es kann nämlich die aufgenommene Energie auch in chemische oder thermische Energie übergehen.

a) Absorptionsbanden. Die Absorption der reinen Gelatine als Lösungsmittel ist im sichtbaren Spektrum sehr klein und ohne jede Selektivität, sie wächst gegen das Violett steil hinauf, und erreicht bei 300 $\mu\mu$ schon einen Absorptionskoeffizienten von dem Werte 6 mm^{-1}. Auf diese Absorptionskurve superponieren sich die Absorptionsbanden des in die Gelatine eingebetteten Farbstoffes, die im sichtbaren und auch im ultravioletten Spektrum erscheinen[61]). Der in vieler Hinsicht untersuchte charakteristische Farbstoff Rhodulin Orange N hat z. B. zwei glockenartige, ein wenig asymmetrische Banden mit einem Maximum bei 494 $\mu\mu$ von der Größe 15 mm^{-1}, und bei 270 $\mu\mu$ von der Größe 20 mm^{-1}. Die Asymmetrie der Bande ist entgegengesetzt, im sichtbaren ist sie dem Spiegelprinzipium von Lewschin[62]) entsprechend gegen längere Wellen steiler, die Bande im Ultravioletten ist aber in dieser Richtung flacher.

Im Ultraroten zeigen die Gelatine-Farbstofflösungen keine Absorptionsbanden[63]).

Die Absorptionsbanden folgen im untersuchten Temperaturintervall von 100° C bis —160° C im sichtbaren und auch im ultravioletten Spektrum dem Königsbergerschen Gesetze, die

[55]) S. J. Wawilow und W. L. Leschin, Z. Physik **35**, 920 (1926); E. Gaviola und P. Pringsheim, Z. Physik **43**, 384 (1927); **48**, 397 (1928).
[56]) A. Pospielow, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **16**, 411 (1914).
[57]) St. Benkö, Acta Chem. Phys. **1**, 81 (1942); Math. Term. tud. Ért. **61**, 517 (1942).
[58]) P. Fröhlich und I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **58**, 927 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 93 (1939).
[59]) A. Jablonski, Z. Physik **94**, 38 (1935).
[60]) G. A. Gamburzeff, Z. Physik **55**, 533 (1929).
[61]) I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **57**, 209 (1938); Acta Chem. Min. Phys. **6**, 251 (1938).
[62]) W. L. Lewschin, Z. Physik **72**, 368 (1931).
[63]) G. Buss, Z. Physik **82**, 445 (1933).

Banden verschieben sich bei zunehmender Temperatur gegen längere Wellen, diese Verschiebung zeigt sich in ganz kleinem Maße. Der Wert des Maximums ändert sich mit der Temperatur kaum merklich. Es zeigte sich im Vergleich zur Temperatur 20° C, bei welcher der Phosphor bereitet wurde, gegen tiefere und auch gegen höhere Temperaturen eine unbedeutende Zunahme desselben.

b) Das Beersche Gesetz. Die Energieaufnahme ist der Zahl der Farbstoffmolekel in der Lösung nicht immer proportional. Ganz allgemein kann man eine Abweichung vom Beerschen Gesetz erwarten, wenn die Änderung der Konzentration eine chemische Änderung der Lösung zur Folge hat, oder wenn bei Vergrößerung der Konzentration über eine gewisse Grenze hinaus absorbierende Teilchen zu nahe aneinander rücken und sich einander stören.

Bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren verursacht die Konzentrationsänderung keine chemischen Änderungen. In denjenigen Konzentrationsintervallen, wo die Absorption überhaupt meßbar war, zeigte sich die oben erwähnte störende Wirkung selbst bei den größten Konzentrationen nicht. Das Beersche Gesetz ist also hier erfüllt. Gegen kleinere Konzentrationen aber nimmt die Absorption mit abnehmender Konzentration nicht proportional ab, sondern langsamer; die auf dieselbe Konzentration umgerechnete Absorption — also die Extinktion — ergibt sich für kleinere Konzentrationen sukzessive größer, und zwar mit einer Regelmäßigkeit, die mit einer einfachen mathematischen Formel auszudrücken ist[64]). Zu der Absorption, die im Sinne der Beerschen Regel zu erwarten ist, kommt bei kleinen Konzentrationen immer noch ein weiteres Glied dazu, welches eine Funktion der Konzentration ist.

Diese Abweichung vom Beerschen Gesetz ist mit denjenigen Resultaten im Einklang, welche von Söderborg und Plaats bei flüssigen Farbstofflösungen gefunden wurden[65]). Nach ihnen steht diese Abweichung mit der Fluoreszenzfähigkeit der Lösung in enger Beziehung. Flüssige Farbstofflösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen, folgen dem Beerschen Gesetz. Fluoreszenzfähige Lösungen folgen ihm nur in demjenigen Konzentrationsbereiche, wo die Emissionsfähigkeit wegen der zu großen Konzentration nicht mehr vorhanden ist, oder bei so kleinen Konzentrationen, bei denen die Fluoreszenzfähigkeit schon derart entwickelt ist, daß sie mit weiterer Abnahme der Konzentration nicht mehr vergrößert werden kann. Bei mittleren Konzentrationen, wo mit einer sukzessiven Abnahme der Zahl der Farbstoffmolekeln die Emissionsfähigkeit immer mehr zunimmt, ist das Beersche Gesetz nicht mehr erfüllt. Zur sukzessiven Entwicklung der Emissionsfähigkeit gehört also eine zunehmende Absorption.

Ob eine Relation zwischen der Absorption und der Emission auch bei festen Lösungen vorhanden ist, wird erst nach quantitativer Ausmessung der Fluoreszenzemission an diesen Lösungen zu entscheiden sein. Die Entwicklung der Phosphoreszenzfähigkeit ist schon untersucht, und sie befindet sich nicht in dem erwähnten Konzentrationsintervall, wo die Abweichungen vom Beerschen Gesetze stattfinden. Sollte also die von Söderborg bei flüssigen Lösungen gefundene Beziehung auch für feste Lösungen gültig sein, so kann sie sich nur auf die Fluoreszenz beziehen.

c) Die Beziehung zwischen Absorptions- und Emissionsbanden. Die Emission ist in gewissem Sinne ein reziproker Prozeß der Absorption, und wie bekannt, ist bei der Resonanzstrahlung der Gase, bei der zwischen Absorption und Emission sich kein störender Effekt zwischenschaltet, das Emissionsspektrum mit dem Absorptionsspektrum ganz identisch. Bei Gelatine-Farbstoffphosphoren kommt dieses inverse Verhalten kaum zur Geltung. Das Stokessche Gesetz — es besagt, daß die zweierlei Spektren, das der Emission im Vergleich zu dem der Absorption immer gegen längere Wellen verschoben sein muß, auch wenn sie nicht identisch sind —, ist bei diesen Phosphoren nur für den Schwerpunkt der Bande gültig. Die Absorptions- und Emissionsbanden können also ineinander greifen (dieser Teil der Bande wird antistokesscher Teil genannt), aber der Schwerpunkt der Emissionsbande muß in Vergleich zur Absorption immer gegen längere Wellen verschoben sein. Die feste Gelatinelösung Rhodulin Orange N von der Konzentration $10^{-2,5}$ hat z. B. bei Zimmertemperatur im sichtbaren Spektrum von 400 bis 500 $\mu\mu$ eine Absorptionsbande mit dem Schwerpunkte 490 $\mu\mu$, ihre Phosphoreszenzemission erscheint von 475 bis 800 $\mu\mu$, und ihr Schwerpunkt liegt bei 570 $\mu\mu$.

Nach Lewschin[66]) besteht zwischen der Fluoreszenz und der Absorptionsbande eine von ihm Spiegelkorrespondenz genannte Beziehung, wenn man als Abszisse statt Wellenlängen die Schwingungszahlen aufträgt und als Ordinate die Zahl der Lichtquanten betrachtet, also die Intensität dividiert mit dem Produkt

[64]) I. Mischung, Math. Term. tud. Ért. **59**, 860 (1940); Kolloid-Z. **94**, 153 (1941).

[65]) B. Söderborg, Ann. Phys. **41**, 401 (1913); J. van der Plaats, Ann. Phys. **47**, 429 (1915).

[66]) W. L. Lewschin, Z. Physik **72**, 368 (1931).

von Schwingungszahl und Plancksche Konstante. Die zweierlei Banden ergeben sich als Spiegelbilder voneinander in bezug auf eine Symmetrieachse von bestimmter Schwingungszahl. Die Spiegelrelation besteht auch, wenn sich die Temperatur ändert, und die Symmetrieachse ändert sich dabei kaum. Diese Gesetzmäßigkeit besteht nach Lewschin nicht nur für Farbstofflösungen, sondern sie hat eine allgemeinere Gültigkeit, und ihre große Bedeutung besteht darin, daß bei Kenntnis der Absorptionsbande es genügt, die Emission bei einer einzigen Schwingungszahl zu kennen, um daraus die ganze Emissionsbande zu berechnen. Es wäre jedenfalls wichtig, das Gesetz durch weitere umfangreiche Untersuchungen zu kontrollieren. Eine große Schwierigkeit liegt vor allem anderen darin, daß bei der sogenannten äußeren Auslöschung die Emission durch verschiedene Faktoren verändert wird, ohne daß dabei der Oszillator selbst — also die Absorption — gestört würde. In diesem Falle bleibt also die Spiegelkorrespondenz keinenfalls gültig.

d) Erregungsverteilung. Will man die durch einen Phosphor aufgenommene Energie bestimmen, so kann man dieselbe mit Hilfe der Absorptionsbande berechnen, wenn man auch die spektrale Energieverteilung der erregenden Lichtquelle in Betracht zieht. Die durch den Phosphor aufgenommene Energie zeigt sich aber nicht unbedingt in einer Lichtemission. Wir bekommen die spektrale Erregungsverteilung, wenn wir die emittierte Gesamtenergie auf die Einheit der erregenden Energie reduzieren und die so gewonnene Ausbeute als Funktion der erregenden Wellenlänge betrachten.

Eine weitere Frage ist, wie die spektrale Verteilung der Emission von der erregenden Wellenlänge abhängt. Die Emission erscheint auch dann als eine breite Bande, wenn man zur Erregung monochromatisches Licht gebraucht, es ist aber noch nicht erforscht, ob die Form der Bande von der erregenden Wellenlänge abhängt oder ob es sich nur um eine gleichmäßige Intensitätsänderung handelt.

Beide Probleme beschäftigten die Autoren sehr oft, bisher hauptsächlich in bezug auf flüssige Lösungen. Die Ausbeute als Funktion der Wellenlänge ist nach Nichols und Merritt[67]) durch eine Gerade charakterisiert, welche gegen längere Wellenlängen ein wenig steigt. Ein streng konstanter Wert ist nur dann zu erwarten, wenn man die Emission nicht auf gleiche Energie, sondern auf gleiche Quantenzahl bezieht. Auf gleiche Energie umgerechnet bekommt man nämlich, wie bekannt, nach dem Einsteinschen Gesetz eine Gerade, die mit zunehmenden Wellenlängen gleichmäßig steigt, und bei dem Schwellenwert, wo das Quant zur Auslösung des Effektes nicht mehr groß genug ist, momentan auf den Wert Null sinkt. Die Fluoreszenzausbeute zeigte sich auch nach den späteren Untersuchungen von Wawilow[68]) von der erregenden Wellenlänge unabhängig, das Steigen der Einsteinschen Geraden hört aber schon vor dem Schwellenwert bei einer bestimmten Wellenlänge auf, im Intervall zwischen dieser Wellenlänge und dem Schwellenwerte ist sie von der Größe des Lichtquants unabhängig, beiläufig konstant, und sie wird bei dem Schwellenwerte nicht plötzlich null, sondern sie sinkt infolge thermischer Ergänzung nur langsam herab. Der absolute Wert der Ausbeute erreicht nach diesen Untersuchungen oft bereits den Wert eins.

Was das andere erwähnte Problem betrifft, so zeigte sich, daß auch bei Erregung mit monochromatischem Licht die Emission in ihrem ganzen Spektrum erscheint und daß bei flüssigen Farbstofflösungen die spektrale Verteilung der Emissionsenergie von der erregenden Wellenlänge unabhängig ist[69]). Dies Resultat wird von den meisten Forschern als eine allbekannte Tatsache behandelt und bildet einen Grund zu anderen Untersuchungen[70]). Nach Jablonski aber[71]) ist die Intensitätsverteilung der Fluoreszenz von der erregenden Wellenlänge auch bei dünnflüssigen Lösungen nur dann unabhängig, wenn in der Lösung aus chemischem und physikalischem Gesichtspunkt ausschließlich gleichgeartete Farbstoffmolekel vorhanden sind.

In dieser Beziehung sind für feste Farbstofflösungen nur wenige Untersuchungen vorhanden. Bei Gaviola und Pringsheim[72]) wird erwähnt, daß die Erregungsverteilung der „Fluoreszenzbanden" und die der „Phosphoreszenzbanden" identisch zu sein scheint. Jablonski[71]) kommt durch theoretische Überlegungen zum Resultat, daß die Erregungsverteilung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz in den meisten Fällen dieselbe ist. Er begründet auch, warum in einzelnen

[67]) E. L. Nichols und Merritt, Physical. Rev. **31**, 376 (1910); P. Pringheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928).

[68]) S. J. Wawilow, Philos. Mag. J. Sci. **43**, 307 (1922); Z. Physik **22**, 266 (1924); **42**, 311 (1927).

[69]) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (Berlin 1928), 168. By. Wm. T. Anderson und F. Bird Lester, Physical. Rev. **32**, 293 (1928); J. Starkiewicz, C. S. Soc. Pol. de Phys. **4**, 73 (1929).

[70]) S. J. Wawilow, Z. Physik **22**, 266 (1924); Valentiner und Rössiger, Z. Physik **36**, 81 (1926); S. J. Wawilow und L. A. Tummermann, Z. Physik **54**, 270 (1929).

[71]) A. Jablonski, Z. Physik **94**, 38 (1935).

[72]) E. Gaviola—P. Pringsheim, Z. Physik **43**, 384 (1927).

Fällen eine Abweichung von diesem Gesetze zu erwarten ist, und erwähnt als Beispiel die Zuckerlösung von Äskulin, wo nach den Untersuchungen von Starkiewicz[73]) die langwellige Phosphoreszenzintensität relativ stark zunimmt, wenn die erregende Wellenlänge größer wird. Bei den Untersuchungen über die feste Gelatinelösung von Rhodulin Orange N, wo die Fluoreszenz mit einem Phosphoroskop aus der Gesamtemission beseitigt wird, ergab sich die Energieverteilung der Phosphoreszenz von der erregenden Wellenlänge unabhängig[74]). Die Schwierigkeit dieser Untersuchungen ist die, daß bei monochromatischer Erregung die Phosphoreszenzemission sehr schwach ist. Deswegen wurde statt monochromatischer Erregung die spektrale Beschaffenheit des erregenden Lichtes durch verschiedene Lichtfilter geändert. Die Emission änderte sich dabei, aber im ganzen Spektrum gleichmäßig. Über die Fluoreszenz desselben Phosphors sind in dieser Beziehung noch keine quantitativen Messungen vorhanden, die qualitativen Untersuchungen führten zu ähnlichen Resultaten wie bei der Phosphoreszenz. Es wurde konstatiert, daß an der Erregung der Fluoreszenz die sichtbare und auch die ultraviolette Bande teilnimmt, für die Phosphoreszenz hat die sichtbare Bande eine stark erregende Wirkung, die Erregungsfähigkeit der ultravioletten Bande ist noch nicht geklärt.

e) Vorerregung. Bei Gelatine-Farbstoffphosphoren zeigt sich eine interessante Erscheinung, wenn man den Phosphor teilweise beleuchtet, und dann, nachdem man den Schirm entfernt hat, den Phosphor in den Weg eines schwachen Lichtbündels bringt. An der Stelle des Schirmes leuchtet der Phosphor kaum, dort aber, wo er vorher dem starken Lichte ausgesetzt war, zeigt er auch bei Bestrahlung mit schwachem Lichte eine starke Emission. Das intensive Licht erzeugte also nicht nur eine intensive Phosphoreszenz, sondern es verursachte im Phosphor einen Zustand, der auch noch nach vollständiger Abklingung der Phosphoreszenz vorhanden blieb, und die Erregung des schwachen Lichtes vorteilhaft beeinflußt[75]). Diesen sogenannten vorerregten Zustand kann man in gleicher Weise mit schwächerem Lichte verursachen, man braucht dann aber eine Belichtung von längerer Zeit. Die Erscheinung ist auch bei Kautsky-Phosphoren vorhanden[76]).

Das Maß des vorerregten Zustandes hängt von der Farbstoffkonzentration ab und erreicht bei einer mittleren Konzentration von ungefähr $10^{-2,5}$ g Farbstoff pro Kubikzentimeter Gelatine ihr Optimum. Der vollerregte Zustand hält bei entsprechenden Konzentrationen auch über zwei Stunden an, er nimmt mit der Zeit ab, seine Abklingung ist exponentiell. Es zeigte sich im Effekte, bei Zimmertemperatur oder bei 50° C gemessen, kein Unterschied. Der Prozeß der Vorerregung ist theoretisch noch ganz ungeklärt, und bei den Lenardschen Phosphoren ist eine ähnliche Erscheinung überhaupt nicht zu finden.

6. Die elektrische Leitfähigkeit der Gelatinephosphore.

Bei den Lenardschen Phosphoren waren die Untersuchungen über die lichtelektrische Leitung für die Entdeckung des Mechanismus von großer Bedeutung. Bei Gelatinephosphoren ist es noch nicht geprüft worden, ob der Phosphor beleuchtet, also im erregten Zustande eine innere photoelektrische Leitung aufweist. Für die äußere photoelektrische Leitung ergaben sich positive Resultate.

a) Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Die elektrische Leitfähigkeit von festen Gelatine-Farbstofflösungen untersuchte Gombay[77]) ausführlich, und er gelangte zu folgenden Resultaten: Die Gelatinephosphore sind sehr schlechte Leiter, ihre spezifische Leitungsfähigkeit ist bei Zimmertemperatur in der Größenordnung 10^{-10} Ohm^{-1} cm^{+1}, und sie nimmt mit der Farbstoffkonzentration zu. Die Zimmertemperatur, bei der der Phosphor hergestellt worden ist, ist dadurch ausgezeichnet, daß bei von ihr verschiedenen, höheren oder tieferen konstanten Temperaturen der Phosphor seine Leitfähigkeit binnen kurzer Zeit verliert, und diese Änderung ist gegen höhere Temperaturen irreversibel, gegen tiefere Temperaturen aber reversibel.

Wird der Phosphor in der Zeit gleichmäßig zunehmend erwärmt, so nimmt seine Leitfähigkeit eine Zeitlang zu (I.), dann nimmt sie nach erreichen eines Maximums ab (II.), und schließlich nimmt sie wieder zu (III.). Die Richtung des elektrischen Stromes ist in den Intervallen I und II dem Vorzeichen der elektrischen Spannung entsprechend, welche an dem Phosphor angebracht wurde, im Intervalle III aber ist die Richtung des Stromes von der äußeren Spannung ganz unabhängig, der Strom fließt vom Inneren des Phosphors gegen die Elektroden. Die Stromintensität ist bei derselben Temperatur größer,

[73]) J. Starkiewicz, C. R. Soc. Pol. de Phys. , 73 (1929).

[74]) H. Mischungs Untersuchungen sind im iange.

[75]) P. Fröhlich und Z. Gyulai, Z. Physik **104**, 49 (1937).

[76]) Kautsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2053 931); **65**, 401 (1932).

[77]) L. Gombay, Math. Term. tud. Ért. **58**, 338 (1939); Acta Chem. Min. Phys. **7**, 102 (1939).

wenn die Erwärmung auf die fragliche Temperatur schneller vor sich geht, und bei schnellerer Erwärmung verschieben sich die Extremwerte der Stromintensität-Temperaturkurven gegen größere Temperaturen. Wenn man den Phosphor eine gewisse Zeitlang einem Strom aussetzt und dann erst die Leitfähigkeit bei gleichmäßiger Erwärmung prüft, so ergibt sich die Form der Stromintensität-Temperaturkurven unverändert, die Extremwerte erscheinen beiläufig bei denselben Temperaturen, aber die Intensität ist um so größer, je länger der Vorstrom dauerte.

Gombay erklärt die Erscheinungen ähnlich wie Pohl und Gudden die lichtelektrische Leitung[78]), nur handelt es sich hier nicht um Lichtenergie, sondern es wird in den Phosphor Wärmeenergie hineingebracht. In dem Intervalle I werden im Phosphor durch die absorbierte Wärmeenergie Elektronen frei gemacht, und diese geben den negativen Primärstrom. Nach gewisser Zeit verschwindet ein Teil dieser Elektronen dadurch, daß sie die in dem Phosphor zustande gekommenen Lücken beseitigen, und so nimmt die Stromintensität im Intervalle II ab. Der Strom, welcher die Abnahme verursacht, wird positiver Primärstrom genannt. Im Intervalle III verliert der Phosphor seine Leitfähigkeit gänzlich, die äußere Spannung spielt hier kaum mehr eine Rolle, aber es zeigt sich eine neue elektromotorische Kraft. Aus den Erscheinungen muß man schließen, daß die neue elektromotorische Kraft nur in den Berührungsflächen des Phosphors mit den Elektroden zustande kommt, und es strömen an beiden Elektroden Elektronen aus der äußeren Leitung in den Phosphor hinein. Bei größeren äußeren Spannungen ist dieser Effekt kleiner.

b) Der Einfluß des Gelatinewassergehaltes auf die Leitfähigkeit. Der Gelatinephosphor kann durch langdauernde Vakuumbehandlung oder durch Erwärmung von seinem Wassergehalt befreit werden. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit vom Wassergehalt der Gelatine wesentlich beeinflußt wird[79]). Wird die Gelatine aus dem Vakuum herausgebracht, so nimmt sie ihren Wassergehalt innerhalb von etwa 24 Stunden wieder auf, der Prozeß ist also reversibel. Wenn aber das Wasser durch Erwärmung vertrieben wurde, so nimmt der Phosphor nach Abkühlung nur einen Teil seines ursprünglichen Wassergehaltes wieder auf, hier besteht also keine Reversibilität. Bei der Erwärmung ist die Abgabe des Wassers wahrscheinlich mit einer strukturellen Änderung der Gelatine verknüpft.

Wenn die Entwässerung im Vakuum geschieht, so entweicht ein recht großer Teil des Wassers schon in kurzer Zeit mit großer Geschwindigkeit, die weitere Entwässerung geht sehr langsam vor sich. Deswegen muß man nach Gombay ein leicht entweichendes „Kapillarwasser" und ein stärker gebundenes „Kolloidwasser" unterscheiden. Bei Erwärmung wird das Wasser so schnell hinausgetrieben, daß man beide nicht voneinander unterscheiden kann. „Da die Gelatinefolien aus heteropolaren Mizellargitter-Bruchstücken bestehen, könnte man auf Grund der obigen Erfahrungen sagen, daß das Kolloidwasser ein Bestandteil des Gelatinegitters selbst ist, das Kapillarwasser dagegen von der Gitterstruktur unabhängig ist." Bei dickeren Gelatinefolien wird das Entweichen des Kolloidwassers der inneren Schichten durch die entwässerten äußeren Schichten verhindert.

Die Eigenschaften der Gelatine ändern sich durch die Entwässerung sehr bedeutsam, die innere Leitfähigkeit nimmt um ca. 2 Zehnerpotenzen ab. Eine ähnliche Erscheinung findet man auch dann, wenn die Entwässerung nicht im Vakuum, sondern durch Erwärmen geschieht. Die Leitfähigkeit wird nur durch das Vertreiben des Kapillarwassers verkleinert, das Kolloidwasser hat kaum einen Einfluß auf dieselbe.

Eine weitere wesentliche Verkleinerung zeigt sich in der Leitfähigkeit, wenn der Gelatinephosphor längere Zeit einem Strom ausgesetzt wird. Nach einer halben Stunde zeigt die Stromintensität durch sukzessive Abnahme nur mehr einen Bruchteil von $^1/_{250}$, den sie asymptotisch erreicht. Inzwischen häuft sich im Phosphor wahrscheinlich eine gewisse elektrische Ladung an, denn nach Abschaltung der äußeren Spannung zeigt sich ein entgegengesetzter Polarisationsstrom, der ebenfalls mit der Zeit sukzessive abnimmt. Der ganze Prozeß läßt sich nacheinander wiederholt erzeugen.

c) Äußere lichtelektrische Leitung. Wenn man den Gelatinephosphor in einer Vakuumröhre als Kathode anbringt und ihn mit einer Quecksilberlampe beleuchtet, so ergibt sich bei einer Anodenentfernung von 1 mm und bei äußeren Spannungen von 3 bis 120 Volt ein Sättigungsstrom von der Größe 10^{-12} Amp.[80]). Bei dünneren Gelatinefolien erreicht man den Sättigungsstrom bei kleineren Spannungen, und die Intensität ist der Quadratwurzel der Plattendicke umgekehrt proportional. Extrapoliert man den lichtelektrischen Strom auf die Spannung null, so ergibt er sich von der Plattendicke unabhängig, es kann also in bezug auf die Elektronenemission nur eine ganz dünne Ober-

[78]) B. Gudden, Lchtelektrische Erscheinungen (Berlin 1928), 142.

[79]) L. Gombay, Kolloid-Z. **100**, 350 (1942).

[80]) L. Gombay, Kolloid-Z. **101**, 157 (1942).

flächenschicht des Phosphors als aktiv in Betracht kommen, welche noch kleiner ist als die dünnste von den gebrauchten Platten (0,01 mm).

Der Sättigungsstrom nimmt mit der Farbstoffkonzentration exponentiell zu.

Der von seinem Wassergehalt befreite Phosphor zeigt eine viel größere lichtelektrische Leitung (ca. 80 Proz.), die Wassermolekel scheinen den Austritt der Elektronen zu verhindern.

Bei Beleuchtung mit monochromatischem Lichte ergab sich[81]) für den äußeren lichtelektrischen Effekt ein Sättigungsstrom von 10^{-14} Ampère, die Einsteinsche Gleichung wurde als strenggültige Beziehung zwischen der Wellenlänge, der Elektronengeschwindigkeit und der Austrittsarbeit bestätigt. Die Austrittsarbeit ergab sich als 4,42 Elektronenvolt, die langwellige Schwelle ist 280 $\mu\mu$. Auf Grund der Lukirskyschen Kontaktpotentialtheorie[82]) konstatiert Gombay, daß auch bei Gelatinephosphoren die Leitungselektronen diejenigen sind, welche den äußeren lichtelektrischen Strom fördern, und so ist die elektrische Leitung der Gelatinephosphore keine Ionen-, sondern eine Elektronenleitung.

d) Innere lichtelektrische Leitung. Hierüber sind die Untersuchungen erst im Gange.

7. Über den Mechanismus der Emission.

Wie schon in der Einführung unserer Arbeit erwähnt wurde, ist der Mechanismus der Lumineszenz von Farbstoffphosphoren durchaus nicht so geklärt wie bei den Lenard-Phosphoren. Um so mehr ist die Auffassung von Jablonski[83]) sehr bemerkenswert, nach welcher dieser Mechanismus bei den Farbstoffphosphoren viel einfacher ist als bei den Lenard-Phosphoren. Er versucht auch eine Theorie für diesen Lumineszenzprozeß aufzustellen, durch welche jedenfalls eine große Menge der experimentellen Resultate gedeutet werden können, und bei der Klärung der einzelnen Fragen muß im weiteren nach Jablonski der von ihm bezeichnete Mechanismus nur in natürlicher Weise verallgemeinert werden (z. B. sollen statt einem metastabilen Zustand eventuell mehrere solche vorausgesetzt werden).

Bevor wir die von Jablonski aufgestellte Theorie kurz auseinandersetzen, soll noch erwähnt werden, daß die große Zahl der Experimente über Farbstoffphosphore bisher nur ein großes Material geliefert hat, ohne daß man eine zusammenfassende, organisch aufgebaute Erklärung dieses Problemkomplexes gefunden hätte. Aber es wurde in bezug auf Einzelfragen — hauptsächlich in bezug auf die Polarisation — oft versucht, ein entsprechendes Bild zu entwickeln. So entstanden die Vorstellungen, wonach das Molekül beziehungsweise der Molekülkomplex, in welchem der Lumineszenzprozeß vor sich geht, ein anisotropes Gebilde ist[84]); bei der Erregung geht vom absorbierenden Farbstoffmolekül ein Elektron zum benachbarten Lösungsmittelmolekül über oder bei großen Konzentrationen zu einem in der Nähe vorhandenen anderen Farbstoffmolekül, und so entsteht ein labiles heteropolares Gebilde, an dessen Abbau sich der Emissionsakt knüpft[85]). Vor der Emission hat dieser Molekülkomplex im Verhältnis zum absorbierenden Molekül eine sehr große Längsdimension, und diese ausgezeichnete Längsrichtung — da sie einen photochemischen Ursprung hat — steht mit dem erregenden Lichtvektor in enger Beziehung, und so ist die Polarisation der Emission durch die polarisierte Erregung zu deuten.

Die quantitativen Beziehungen über die Polarisation der Lumineszenz sind, wie schon weiter oben erwähnt, durch die Perrinsche Formel gegeben. Im Zusammenhang mit dieser kamen gewisse Widersprüche zum Vorschein, die nur dadurch zu beseitigen waren[86]), daß man voraussetzte, daß die Fluorofor-Atomgruppe im Molekül exzentrisch vorhanden ist und man beim Absorbieren des erregenden Lichtquants auch die mechanische Wirkung des Lichtes in Betracht ziehen muß. Diese mechanische Wirkung bringt den Oszillator in eine Rotation, eine Bewegung, die nur im Inneren eines komplizierteren Moleküls denkbar ist, in welchem die den Oszillator umgebenden Atome gegen die äußeren Einwirkungen eine entsprechende Schutzhülle bilden. Nach dieser Vorstellung ist auch der Öffnungswinkel des Präzessionskegels von der Rotation durch die Schutzhülle beschränkt.

In letzterer Zeit befaßt sich hauptsächlich Jablonski in seinen Arbeiten[87]) mit dem Mechanismus der Lumineszenz und, wie schon erwähnt, stimmt seine Vorstellung mit den Erfahrungen gut überein. Nach seiner Theorie besteht das Zentrum des Farbstoffphosphors aus einem Farbstoffmolekül, welches den Lumineszenzprozeß trägt, und denjenigen Lösungsmittelmolekeln, deren Wechselwirkungsenergie mit dem Farbstoffmolekül nicht zu vernachlässigen ist.

[81]) Eine Arbeit von Gombay, die erst publiziert wird.

[82]) P. Lukirsky und S. Prilezaev, Z. Physik **49**, 236 (1928).

[83]) A. Jablonski, Z. Physik **94**, 38 (1935).

[84]) A. Carelli und P. Pringsheim, Z. Physik **18**, 317 (1923).

[85]) F. Weigert und G. Käppler, Z. Physik **25**, 99 (1924).

[86]) W. Wawilow, Z. Physik **53**, 665 (1929).

[87]) A. Jablonski, Z. Physik **73**, 460 (1931); **94**, 38; **95**, 53; **96**, 236 (1935).

Die Lumineszenzfähigkeit (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) wird dem Farbstoffmolekül selbst zugesprochen, und es werden die Elektronenniveaus bestimmt, welche in einem energetisch isolierten Farbstoffmolekel vorhanden sein können. Diese ungestörten Niveaus, beziehungsweise die entsprechenden Linienspektren werden nun oft durch die Oszillationsenergie des Farbstoffmoleküls und durch die Wechselwirkungsenergie der Lösungsmittelmolekel in breite Banden überführt und auch im Spektrum verschoben.

Jablonski gibt in seinem Termschema über dem Grundniveau ein metastabiles und ein energetisch kaum etwas höher liegendes unstabiles Niveau an und leitet aus diesem einfachen Gebilde mit entsprechenden Voraussetzungen viele Gesetzmäßigkeiten ab, die durch die Experimente bewiesen wurden. Er führt die Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge als Funktion der Temperatur ein, schließt daraus auf den Zusammenhang der Erregungsverteilung von verschiedenen Emissionsbanden und erklärt die in der Phosphoreszenz als Farbumschlag bekannte Erscheinung. Zeigen sich im Spektrum mehr als zwei Phosphoreszenzbanden, so muß man an eine Aufspaltung infolge der Oszillationsenergie denken oder mehrere metastabile Zustände im selben Farbstoffmolekel voraussetzen; es ist schließlich auch möglich, daß im selben Phosphor chemisch gleichgeartete Molekel physikalisch doch verschieden sind. Die Abklingung ist geeignet, ein Kriterium dafür zu geben, ob im Molekül nur ein einziger metastabiler Zustand vorhanden ist. Sind nämlich mehrere vorhanden, so kann das Molekül auf thermischem Wege von einem metastabilen Zustand in den anderen gelangen, und das exponentielle Abklingungsgesetz wird dadurch gestört. Aus dem Jablonskischen Schema ist auch die Erscheinung der Ausleuchtung zu erwarten, sie wurde aber bisher nur bei den Kautskyschen Phosphoren gefunden.

Über die Polarisation läßt sich aus dem Termschema selbst nicht viel sagen. Jablonski ordnet den verschiedenen Elektronenübergängen verschiedene Oszillatoren zu und versucht so die experimentellen Ergebnisse über die Polarisation theoretisch zu deuten. Auch die Untersuchungen von Mitra[88]) und Griesebach[89]) zeigen, daß die Klärung der polarisierten Emission für die ganze Frage des Emissionsmechanismus von größter Bedeutung wäre, aber gerade hier sind noch große Schwierigkeiten vorhanden.

Es ist aber trotz aller Schwierigkeiten eine Tatsache, daß in letzterer Zeit die experimentellen Untersuchungen und auch ihre Bearbeitung von einheitlichem Gesichtspunkte aus einen großen Fortschritt erzielt hat. Weitere ausdauernde Arbeit wird zu immer näheren Erkenntnissen bei dieser Erscheinungsgruppe führen.

[88]) S. M. Mitra, Z. Physik **97**, 138 (1936).
[89]) L. Griesebach, Z. Physik **101**, 13 (1936).

Aus der Chemischen Abteilung der Reichsforschungsanstalt in Celle und den Forschungslaboratorien der Dr. K. Herberts u. Co., Wuppertal-Barmen (Leiter: Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele).

Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser.

III. Mitteilung: Die Rheometrie als Methode zur Erkennung der Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln.

Von Walter Scheele, Margret Alfeis und Ilse Friedrich.

(Eingegangen am 1. Juni 1944)

I. Einleitung.

Die organischen Kunststoffe haben auf vielen Gebieten der Technik eine große Bedeutung erlangt und werden in steigendem Maße auch als Konstruktionsmaterial eingesetzt, teils um andere und vor allen Dingen metallische Werkstoffe einzusparen, teils um diese vorteilhaft zu ersetzen. Nachdem sich hierbei gezeigt hat, daß vielerlei technische Probleme durch den Einsatz der Kunststoffe nicht nur befriedigend gelöst werden können, sondern sich darüber hinaus ganz neue Möglichkeiten in der Fertigung unter Zuhilfenahme der Kunststoffe ergeben, beginnt man, organische Werkstoffe auch dort zu verwenden, wo die Anforderungen an ihre Qualität ganz besondere sind.

Es liegt in der Natur ihres inneren Aufbaus begründet, daß der Temperaturbereich, innerhalb dessen die meisten Kunststoffe verwendet werden können, relativ klein ist, was vornehmlich für die thermoplastischen unter ihnen zutrifft. Deren Eigenschaft nämlich, bei höheren Temperaturen plastisch und endlich weich zu werden sowie die Erscheinung, daß sie bei einigen 10° unter Null spröde und zwischen diesen beiden Extremen in ihren mechanischen Eigenschaften gegenüber Temperaturänderungen äußerst empfindlich sind, können in Sonderfällen ihre Verwendung in Frage stellen. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn der Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe sowohl den Techniker als auch den Wissen-

schaftler erheblich beschäftigt, wobei es von besonderem Interesse ist, die zweifelsohne vorhandenen Zusammenhänge zwischen innerem Aufbau der Kunststoffe und ihrer Temperaturbeständigkeit zu erforschen. Hierbei ist wiederum das Ziel, eine Erhöhung der Kältebeständigkeit zu erreichen, vielleicht noch bedeutungsvoller als alle Bemühungen der Herstellung von Kunststoffen, die auch bei relativ hohen Temperaturen stabil bleiben.

Thermoplastische Werkstoffe kann man u. a. durch Einverleibung von Weichmachungsmitteln geschmeidiger und biegsamer machen, was in vielen Fällen der Anwendung unbedingt erforderlich ist. Im allgemeinen wird durch die Zugabe eines Weichmachers gleichzeitig die Kältebeständigkeit des betreffenden Kunststoffes erhöht; und tatsächlich ist die Plastifizierung der organischen Werkstoffe auch ein wesentliches Mittel, um möglichst kältebeständige Kombinationen zu erzeugen. Bei der außerordentlichen Kompliziertheit der Weichmachung ist eine Abschätzung der jeweils erzielten Effekte äußerst schwierig; und zur Zeit ist man hier mehr oder weniger auf empirische Erfahrung angewiesen.

Bei genauerer Betrachtung des auf diesem Gebiete vorliegenden Tatsachenmaterials ergibt sich, daß eine Plastifizierung nicht nur durch Beimengung von Weichmachern erzielt werden kann, sondern daß auch noch andere Wege zur Verfügung stehen. So unterscheidet man nach Ueberreiter[1]) zwei Arten der Weichmachung, nämlich die innere und die äußere. Unter innerer Weichmachung versteht Ueberreiter eine Erhöhung der Beweglichkeit der Kettenglieder eines Polymerisates durch geeignete Mischpolymerisation. Ein typisches Beispiel hierfür bietet die gemeinsame Polymerisation von Styrol und Butadien, wobei sich Kettenpolymere bilden, deren Moleküle in unter Umständen statistischer Verteilung aus Butadien- und Styroleinheiten aufgebaut sind. Da in reinem Polystyrol die Benzolringe in den Seitenketten die Beweglichkeit der Kettenglieder erheblich behindern, ist leicht einzusehen, daß der Einbau von Butadieneinheiten in ein Kettenmolekül des Polystyrols eine erhöhte Beweglichkeit der Struktureinheiten herbeiführen wird. Tatsächlich entstehen weichere und unter Umständen kautschukähnliche Produkte. Unter äußerer Weichmachung werden von K. Ueberreiter alle diejenigen Plastifizierungsmethoden zusammengefaßt, bei denen den betreffenden Polymerisaten Weichmachungsmittel einverleibt werden. Im großen und ganzen besteht der Vorgang in diesem Falle in einer Immobilisierung der Weichmachermoleküle. Gewisse polare Gruppen in den Ketten mögen auch mit Molekülen der Weichmacher Solvate bilden. Es ist anzunehmen, daß dadurch der Abstand der Kettenglieder vergrößert, das intermolekulare Kraftfeld verändert und ein besseres Aneinandergleiten der Moleküle verursacht wird. Die mehr oder weniger intensive Bindung zwischen Weichmacher und Kunststoff äußert sich bereits in der außerordentlichen Neigung zur Gelbildung, die man an den Lösungen von Polymerisaten in ihren Weichmachungsmitteln schon bei geringer Konzentration beobachten kann.

Wie kann man nun über die Temperaturbeständigkeit von Kunststoffen und deren Kombination mit Weichmachungsmitteln Aufschluß erhalten? In der Praxis macht man sich hierüber in der Weise ein Bild, daß man nach empirischen Methoden, auf die an dieser Stelle einzugehen sich erübrigt, singuläre Punkte festlegt, z. B. die Wärmefestigkeit nach Martens oder Vicat[2]), die Ermittlung der Fließtemperatur und dergleichen mehr. Solche Vorgehen gestatten naturgemäß keine Schlußfolgerungen größerer Tragweite. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet dagegen die Bestimmung der auf Untersuchungen von G. Tammann[3]) zurückgehenden Erweichungsintervalle (Transformationspunkte), wie Jenckel und Ueberreiter[4]) vorgeschlagen haben; denn die Einfriertemperatur steht mit der Änderung der inneren Struktur eines Kunststoffes, wie sie beim Abkühlen eines erweichten oder geschmolzenen Produktes erfolgt, in ursächlichem Zusammenhang. Wenn es sich hierbei auch nur um die Bestimmung einer ausgezeichneten Temperatur handelt, so wäre die Einfriertemperatur indessen von ganz besonderem Wert für die Beurteilung der Kältebeständigkeit eines Kunststoffes, wenn sie mit der Temperatur der beginnenden Sprödigkeit in allen Fällen in Zusammenhang gebracht werden könnte. Das aber trifft nicht zu. Während nämlich bei Kunststoffen mit korpuskularem Molekülaufbau bereits wenig unterhalb der Einfriertemperatur Sprödigkeit auftritt, zeigt sich, daß bei thermoplastischen Kunststoffen mit fibrillaren Kettenmolekülen Einfriertemperatur und Temperatur der beginnenden Sprödigkeit nicht mehr zusammenfallen, weswegen G. Tammann diese Kunst-

[1]) K. Ueberreiter, Angew. Chem. **53**, 247 (1940); ebenda **54**, 506 (1941); Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).

[2]) Vgl. R. Houwink, Grundriß der Kunststofftechnologie (Leipzig 1943) sowie R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. II (Leipzig 1942), 356ff.

[3]) G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933).

[4]) E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 (1941); K. Ueberreiter und G. Benkendorff, Kunststoffe **31**, 396 (1941); vgl. auch W. Buchmann, Forschg **12**, 174 (1941).

stoffe treffend als abnorme Gläser bezeichnete.

Im folgenden soll nun eine weitere Möglichkeit beschrieben werden, die es gestattet, sich ein Bild von der Temperaturbeständigkeit der Kunststoffe und dem Einfluß der Weichmachungsmittel auf sie zu machen. Freilich wird sich zeigen, daß auch sie ihre Grenzen hat und vorerst auch keine erschöpfende Beantwortung aller vorhandenen Fragestellungen geben kann. Immerhin bedeutet sie insofern eine Bereicherung unserer derzeitigen diagnostischen Hilfsmittel, als sie es ermöglicht, einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit der so überaus wichtigen Fließvorgänge bei Kunststoffen zu gewinnen.

II. Die Bestimmung der Verformungsleistung von Gläsern.

Die Iso- und Heterogeltheorie des Glaszustandes hat uns verständlich gemacht, wieso ein Glas zwischen einer Temperatur T_1, bei der es als flüssig bezeichnet werden möge, und einer Temperatur T_2 ($T_1 > T_2$), bei der man es als einen „festen" Körper ansprechen möchte, seine Eigenschaften kontinuierlich ändert und insonderheit zwischen T_1 und T_2 einen Knick in der Volumen-Temperaturkurve zeigt. In diesem Temperaturgebiet ist das Glas mehr oder weniger leicht unter der Einwirkung einer Schubspannung verformbar. Man sagt, das Glas zeigt Fließen.

Die Erfahrung lehrt nun, daß in vielen Fällen eine sehr einfache Beziehung zwischen der Viskosität eines Harzes und seiner Fließgeschwindigkeit v (cm sec^{-1}) besteht. Häufig ist nämlich die Fließgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Schubspannung, und der Proportionalitätsfaktor ist die reziproke Viskosität, also die Fluidität. In solchen Fällen der leichten Bestimmbarkeit der Viskosität ist die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit ein wertvolles Hilfsmittel, um eine Vorstellung von der Temperaturbeständigkeit des betreffenden Glases zu gewinnen. Im allgemeinen ist nämlich der log der Fluidität über nicht allzu breite Temperaturbereiche eine praktisch lineare Funktion der reziproken absoluten Temperatur; und die Steigungskonstante der Viskositäts-Temperaturfunktion kann als ein Maß für die Einsatzbreite der betreffenden Gläser angesehen werden.

Nun zeigt sich aber, daß bei Fließvorgängen nicht immer so klare Verhältnisse wie die eben beschriebenen angetroffen werden. Besonders bei den thermoplastischen Kettenpolymeren haben die Fließkurven ein anderes Aussehen. Sie sind keine Geraden, sondern gegen die Abszissenachse (Schubspannung) mehr oder weniger stark durchgebogene Kurven. Im allgemeinen läßt sich dann die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Schubspannung nach einer Exponentialfunktion darstellen

$$v = 1/\eta \cdot \tau^n, \qquad (1)$$

wobei der Exponent kleiner als 1 ist, aber mit wachsender Temperatur gegen den Wert 1 strebt, so daß dann wiederum Proportionalität zwischen Viskosität und Schubspannung vorhanden ist. Wesentlich ist, daß bei dieser als Quasifließen bezeichneten Erscheinung die Viskosität nicht mehr eine Materialkonstante ist; denn sie ist ja mit der Schubspannung veränderlich. Hierin liegt eine große Schwierigkeit bei der Auswertung dieser Fließkurven; und man stößt auf der Suche nach einer geeigneten Art der Interpretierung von Kurven mit Quasifließen auf erhebliche Schwierigkeiten, und zwar besonders dann, wenn man gleichzeitig eine theoretische Fundierung der Zusammenhänge anstrebt. Man muß nämlich bedenken, daß in diesem Falle sowohl die Viskosität als auch die elastischen Verhältnisse den gesamten Vorgang beherrschen.

Die geschilderten Umstände erklären, warum man bei der Charakterisierung der Kettenpolymeren nicht weit mehr die Fließeigenschaften heranzieht. Indessen wäre es gerade hier von großer Bedeutung, könnte man — ähnlich wie aus den Kurven reinen Fließens — eine der Viskosität entsprechende Größe ableiten, die als Funktion der Temperatur dargestellt werden kann, so daß auf diese Weise ein Einblick in die Temperaturabhängigkeit der Fließvorgänge gewährleistet ist. Es gibt nämlich kaum eine Methode der praktischen Verarbeitung von Hochpolymeren, bei der es nicht wünschenswert wäre, die Fließvorgänge genau zu übersehen.

Unlängst wurde von uns[5]) ein Verfahren zur Auswertung der Fließkurvendiagramme von Kettenpolymeren beschrieben, das einen tieferen Einblick in die hier herrschenden Zusammenhänge gestattet. Es sei hier kurz geschildert, während bezüglich Einzelheiten auf die Originalarbeiten verwiesen werden muß.

Die Fig. 1 zeigt eine Schar von Fließkurven für ein Polymerisat bei verschiedenen Temperaturen. Um die Schwierigkeiten, die durch das Auftreten der Strukturviskosität gegeben sind, zu umgehen, wurde für eine jede Fließkurve das Flächenintegral, das sie mit der Abszissenachse und der Ordinate bis $v = 5 \cdot 10^{-4}$ einschließt, gebildet[6]). Dieses Flächenintegral hat — wie leicht einzusehen ist — die Dimension einer Lei-

[5]) W. Scheele, M. Alfeis und L. Lahaye, Kolloid-Z. **103**, 1 (1943); W. Scheele, Kolloid-Z. **105**, 209 (1943).

[6]) Die Begrenzung des Integrals hat ihren Grund in dem Meßbereich des Apparats, ist aber konventionell.

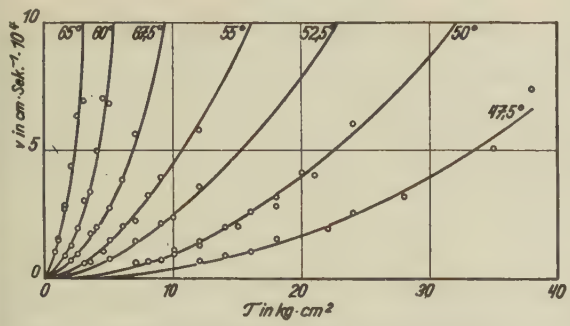


Fig. 1. Fließkurvendiagramm eines Polyvinylazetats.

stung, so daß man von einer Verformungsleistung sprechen kann. Bezeichnet man die Verformungsleistung mit $W_{\eta(Q)}$, so kann man setzen:

$$W_{\eta(Q)} = \int_0^{5 \cdot 10^{-4}} \tau \cdot dv. \qquad (2)$$

Es ist nun von großer Bedeutung für die hier zu diskutierenden Zusammenhänge, daß man Geraden erhält, wenn man den log der Verformungsleistung gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt. Es gilt daher für die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung eine der Gleichung von Andrade und Sheppard[7]) für die Viskositäts-Temperaturfunktion entsprechende Gesetzmäßigkeit:

$$\log \frac{1}{W_{\eta(Q)}} = \log A - \frac{KW}{T} \cdot \log e. \qquad (3)$$

In Analogie zu dem als Fluidität bezeichneten reziproken Wert der Viskosität kann man $1/W_{\eta(Q)} = \varphi_W$ Verformungsfähigkeit nennen; und man sieht, daß für $\varphi_W = 0$ $W_{\eta(Q)} = \infty$ ist und umgekehrt. Mit anderen Worten: Je größer die Verformungsleistung wird, um so kleiner ist die Verformungsfähigkeit.

III. Versuchsergebnisse und ihre Diskussion.

Wie in einer kürzlich erschienenen Abhandlung gezeigt wurde, kommt der Einfluß von Weichmachungsmitteln in der Temperaturfunktion der Verformungsleistung der betreffenden Kunststoff - Weichmacher - Mischungen deutlich zum Ausdruck, und zwar ergibt sich, daß entweder nur eine Depression der Verformungsleistung zu beobachten ist, woraus man folgert, daß die Art des intermolekularen Zusammenhaltmechanismus erhalten bleibt, oder daß gleichzeitig die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung geändert wird, woraus man dann schließen muß, daß neben einer Depression der Verformungsleistung auch die Art des intermolekularen Zusammenhaltmechanismus eine Änderung erfahren hat.

Im Zuge solcher rheologischen Untersuchungen hat sich nun ergeben, daß die Wirkung ein und desselben Weichmachers auf verschiedene Kunststoffe recht unterschiedlich sein kann. Zum Beispiel bewirkt Palatinal F in Kombination mit Polyvinylazetaten nur eine Depression der Verformungsleistung, während es im Gemisch mit Polystyrol auch die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung verändert. Diese Beobachtung, die weiter unten noch einer eingehenderen Diskussion unterworfen werden soll, weil es den Anschein hat, als ob besonders in dem letzteren Falle genauere Vorstellungen über die Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln aus rheologischen Untersuchungen gewonnen werden können, regt dazu an, die Untersuchungen von Leilich[8]), bei denen die Eigenviskosität und die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Viskosität von Weichmachungsmitteln selber als Charakteristikum zu deren Beurteilung herangezogen werden, in diesem Zusammenhang einer Betrachtung zu unterziehen und zu untersuchen, wie weit sie von allgemeinerer Gültigkeit sind.

Leilich postuliert u. a., daß für eine gute Kältebeständigkeit von Kunststoffkombinationen eine geringe Eigenviskosität und eine kleine Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Viskosität eines Weichmachers gefordert werden müssen, wobei freilich die Erfahrungen und Untersuchungen nur mit Igelitmischungen gemacht wurden. Im Zuge dieser Arbeiten wurde der Weichmachergehalt in Gewichtsprozenten ausgedrückt, wodurch unseres Erachtens leicht irrige Vorstellungen gewonnen werden können. Richtiger erscheint uns, bei der Erforschung der Wirkung von Weichmachern auf Polymerisate von einigermaßen reinen und definierten Weichmachungsmitteln auszugehen und ihren Anteil in den Mischungen in Molprozenten anzugeben. Im folgenden soll nun dargetan werden, wie sich die Wirkung der Weichmacher bei rheologischen Untersuchungen an plastifizierten Kunststoffen zu erkennen gibt und in welchem Verhältnis die erhaltenen Ergebnisse zu den Folgerungen stehen, die Leilich aus seinen Untersuchungen zieht

Wir maßen die Fließkurvendiagramme eines Polystyrols, das mit steigenden Mengen an Palatinol F plastifiziert wurde (7,5; 15,0; 22,5; 30,0 und 50,0proz. Mischungen), die eines technischen Polyvinylazetats sehr hohen Molgewichts, das mit gleichen Molen Phthalsäuredimethyl-, Phthalsäuredibutyl-, Phthalsäurediamyl-, Phthal-

[7]) E. N. da C. Andrade, Nature **125**, 580 (1930); S. E. Sheppard, J. Rheology **1**, 349 (1930).

[8]) K. Leilich, Kolloid-Z. **99**, 107 (1941).

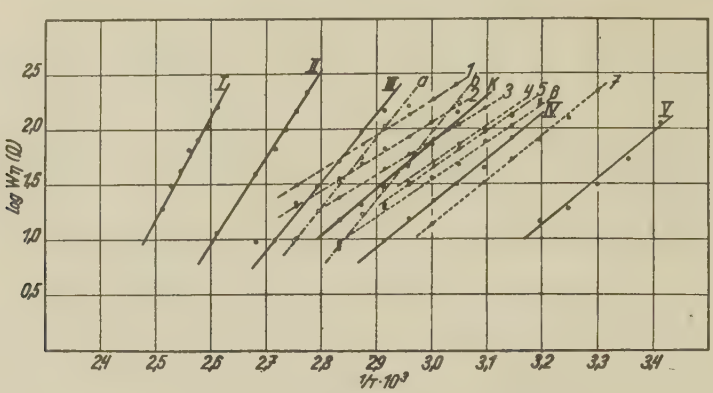


Fig. 2. Temperaturfunktionen der Verformungsleistung.

säurebenzylbutyl-, Phthalsäurebutylglykol- und Phthalsäuremethylglykolester behandelt worden war und die eines mit Trikresylphosphat bzw. Cetamoll Q plastifizierten Polyakrylsäureesters, bei verschiedenen Temperaturen. Auf Einzelheiten der Messungen an dieser Stelle einzugehen, erübrigt sich, da diese in den vorangegangenen Abhandlungen über die Rheometrie organischer Gläser ausführlich beschrieben wurden. Nur sei nochmals hervorgehoben, daß die einzelnen Proben für die Messungen so vorbereitet wurden, daß innere Spannungen die Ergebnisse nicht merklich mehr beeinflussen konnten, was bei den Kombinationen des Polyvinylazetats keinerlei Schwierigkeiten bereitete, während die Polystyrolmischungen weit schwieriger einer sauberen Messung zugänglich waren. Aus den Fließkurvendiagrammen wurden die Verformungsleistungen bei den einzelnen Temperaturen ermittelt. Sie sind für die untersuchten Systeme in der Tabelle I mit allen sonstigen Daten verzeichnet. Eine nähere Erläuterung der Tabelle I erübrigt sich. In der Fig. 2 sind die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung wiedergegeben (Ordinate: $1/T \cdot 10^3$, Abszisse $\log W_{\eta(Q)}$). Die Kurven I bis V und *K* sind die der Mischungen von Polystyrol mit Palatinol F (Kurve I: reines Polystyrol), *a* und *b* die des Systems Polyakrylsäureester-Weichmacher und 1 bis 7 sind die Kurven für ein Polyvinylazetat in Kombination mit einigen Phthalsäurediestern, wobei alle Mischungen gleiche Molprozente, nämlich 5 Proz., enthalten. Die Berechnung der Richtungskonstante K_W der Geraden erfolgte über die Bildung der Differenzenquotienten benachbarter Meßpunkte. Die einzelnen K_W-Werte wurden gemittelt (vgl. die Tabelle I).

Im folgenden seien zunächst die Ergebnisse am System Polystyrol—Palatinol F diskutiert. Zunächst fällt bei Betrachtung der Fig. 2 auf, daß die Kurven der Temperaturfunktion der Verformungsleistung der einzelnen Mischungen zwischen dem reinen Polystyrol (Kurve I) und der 50proz. Mischung (Kurve V) einen auffallend großen Temperaturbereich überbrücken, so daß der Weichmacher in diesem Falle bereits bei kleinen Zusätzen eine große Depression der Verformungsleistung hervorruft. Interessanter aber als dieses ist die Änderung des Neigungswinkels der Kurven mit wachsendem Zusatz an Palatinol F in den Mischungen. Ausgehend von reinem Polystyrol (Kurve I) über die 7,5- und 15,0proz. Kombination zeigen die Kurven einen zunehmend flacheren Verlauf. Etwa bei einem Zusatz von 30 Proz. Palatinol F ist die Änderung der Steigung dieser Kurven beendet, was sich daraus ergibt, daß die Kurve für die 50proz. Mischung derjenigen für die 30proz. praktisch parallel verläuft. Schon in unserer vorangegangenen Veröffentlichung schlossen wir, daß die Änderung der Richtungskonstanten in diesem Falle mit einer Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus in Zusammenhang gebracht werden muß.

Insonderheit stellten wir uns in Anlehnung an die von E. Jenckel[9]) über die Feinstruktur des Polystyrols gemachten Ausführungen vor,

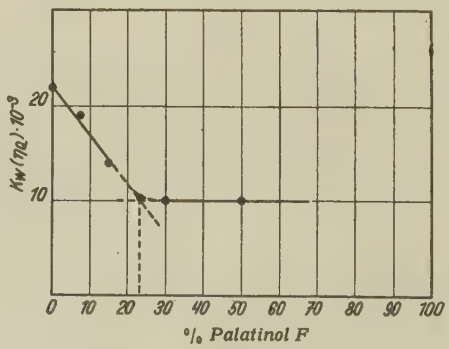


Fig. 3. Abhängigkeit der Richtungskonstanten K_W (η_Q) der Temperaturfunktion der Verformungsleistung W (η_Q) von dem Zusatz an Weichmacher am Beispiel Polystyrol-Palatinol *F*.

[9]) E. Jenckel und F. Nagel, Kolloid-Z. **97**, 37 (1941); E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).

Tabelle I.

	T in C°	$W_{\eta(Q)}$ in cm²	log$W_{\eta(Q)}$	$K_W \cdot 10^{-3}$
Polystyrol	125	19,3	1,286	31,5
	122,5	31,0	1,491	18,7
	120	42,6	1,629	25,8
	117,5	64,2	1,808	14,7
	115	81,3	1,910	16,7
	112,5	168,0	2,033	23,6
	110	161,0	2,207	—
			M =	21,84
Polystyrol mit 7,5 Proz. Palatinol F	110	11,53	1,662	17,61
	100	39,50	1,597	14,53
	95	66,60	1,814	21,40
	92,5	100,00	2,000	18,83
	90	148,56	2,172	20,10
	87,5	217,50	2,338	—
			M =	18,50
Polystyrol mit 15 Proz. Palatinol F	95	10,05	1,002	20,40
	90	21,8	1,339	8,83
	85	30,5	1,484	13,30
	80	52,0	1,716	14,75
	75	95,2	1,979	11,10
	70	150,0	2,176	—
			M =	13,68
Polystyrol mit 22,5 Proz. Palatinol F	80	15,37	1,187	7,33
	75	20,75	1,317	9,29
	70	30,35	1,482	9,65
	65	46,40	1,667	10,73
	60	74,40	1,872	14,71
	55	146,50	2,166	—
			M =	10,34
Polystyrol mit 30 Proz. Palatinol F	70	9,92	0,997	10,62
	65	15,85	1,200	8,27
	60	22,80	1,358	7,32
	55	31,90	1,509	7,70
	50	45,80	1,661	12,65
	45	84,70	1,928	—
			M =	9,26
Polystyrol mit 50 Proz. Palatinol F	40	14,95	1,175	5,01
	35	19,40	1,288	9,31
	30	31,80	1,502	9,38
	25	53,20	1,730	13,40
	20	115,00	2,061	—
			M =	9,28
UW 10	90	31,09	1,493	10,31
	80	69,50	1,842	—
	75	73,90	1,869	8,43
	70	104,50	2,019	6,45
	60	190,80	2,281	6,81
	55	261,50	2,417	—
			M =	7,86
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-dimethylester	100	9,72	0,9877	9,90
	90	20,22	1,3058	7,32
	80	35,78	1,5537	7,87
	75	49,40	1,6937	7,55
	70	67,30	1,8280	5,55
	65	85,90	1,9340	7,00
	60	117,00	2,0682	8,38
	55	172,00	2,2355	—
			M =	7,66

Tabelle I (Fortsetzung).

	T in C°	$W_{\eta(Q)}$ in cm²	log$W_{\eta(Q)}$	$K_W \cdot 10^{-3}$
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-dibutylester	80	24,30	1,3856	7,33
	70	44,30	1,6464	7,09
	65	60,50	1,7818	6,94
	60	82,10	1,9143	6,63
	55	111,30	2,0465	7,36
	50	157,20	2,1965	—
			M =	7,07
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-diamylester	80	8,80	0,9450	10,79
	70	21,30	1,3284	9,95
	65	33,00	1,5185	10,66
	60	52,70	1,7218	7,38
	55	73,10	1,8693	7,30
	50	104,80	2,0183	6,02
	45	140,10	2,1464	—
			M =	8,68
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-dimethyl-glykolester	80	99,72	0,9877	9,04
	70	20,38	1,3092	6,63
	60	36,57	1,5631	6,74
	55	49,82	1,6974	9,73
	50	78,63	1,8957	6,76
	45	109,50	2,0394	8,28
	40	165,60	2,2191	—
			M =	7,86
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-benzolbutyl-ester	70	19,60	1,2923	11,40
	65	32,40	1,5105	8,42
	60	46,90	1,6712	7,78
	55	67,10	1,8267	7,62
	50	96,00	1,9823	6,95
	45	134,90	2,1300	6,11
	40	183,10	2,2627	—
			M =	8,05
UW 10 + 5 Mol-Proz. Phthalsäure-butylglykol-ester	60	14,08	1,1486	9,35
	50	33,54	1,5254	9,93
	45	54,53	1,7366	7,87
	40	80,81	1,9075	8,83
	35	128,00	2,1072	10,64
	30	225,00	2,3522	—
			M =	9,32
Plexigum + 50 Proz. Trikresyl-phosphat	80	8,46	0,9274	17,15
	75	17,38	1,2400	12,72
	70	28,90	1,4609	12,48
	65	50,00	1,6900	16,07
	60	101,40	2,0060	11,88
	55	175,20	2,2435	—
			M =	14,06
Plexigum + 50 Proz. Cetamoll Q	90	10,40	1,0170	14,25
	85	18,37	1,2641	10,70
	80	33,80	1,5289	12,10
	75	55,40	1,7435	16,45
	70	108,60	2,0358	9,72
	65	166,50	2,2214	—
			M =	13,70

daß die im reinen Polystyrol durch die Benzolringe hervorgerufene Behinderung der Beweglichkeit der Kettenglieder durch das Dazwischentreten der Weichmachermoleküle mehr oder weniger aufgehoben wird; und wir möchten der

Ansicht sein, daß eben dadurch die Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus eine Änderung erfährt, was sich in dem zunehmend flacheren Verlauf der Kurven mit steigendem Weichmacheranteil in den Mischungen ausdrückt. Trägt man die berechneten Richtungskonstanten der Kurven gegen den Zusatz an Palatinol F auf, so erhält man die in Fig. 3 wiedergegebene Kurve. Man sieht, wie mit steigendem Weichmachergehalt die Richtungskonstante zunächst abnimmt, um dann bei etwa 22,5 Proz. Palatinol F einen Grenzwert zu erreichen, so daß also Anteile, die über diesen Zusatz hinausgehen, keine Änderung der Richtungskonstanten mehr hervorbringen, der Weichmacher vielmehr nur noch eine Depression der Verformungsleistung hervorbringt. Es existiert also im vorliegenden Falle eine kritische Konzentration, bis zu der der Weichmacher eine grundsätzliche Änderung in dem Hochpolymeren bewirkt.

Ähnliche Verhältnisse wurden von Würstlin[10]) an Hand von Leitfähigkeitsmessungen an plastifizierten Polyvinylchloridfolien beobachtet. Hier wird eine „Sättigungskonzentration" gefunden, bis zu der die Leitfähigkeit der Folie konstant bleibt, um darüber hinaus anzusteigen. Würstlin folgerte hieraus, daß sich bis zu der erwähnten „Sättigungskonzentration" zwischen den polaren Gruppen in den Seitenketten der Fadenmoleküle und dem Weichmacher Solvate ausbilden, so daß der Weichmacher zunächst fixiert wird, während über die Sättigungskonzentration hinaus weitere Anteile des Weichmachers nur locker gebunden werden.

Leilich spricht mit Erbring[11]) bezüglich der Fixierung der Weichmachermoleküle von einer primären Solvatation. Wie dem auch sei, es müßte dann gefolgert werden, daß Sättigung erst dann eintritt, wenn praktisch auf alle polaren Gruppen mindestens ein Molekül des Weichmachers entfällt. Das ist indessen nicht der Fall, worauf Würstlin schon aufmerksam gemacht hat. Vielmehr werden in Polyvinylchloridkombinationen bei weitem nicht alle polaren Gruppen in Solvate übergeführt. Auch im System Polystyrol—Palatinol F kann etwas Ähnliches beobachtet werden. Freilich kann man die Verhältnisse nur nach einer Überschlagsrechnung überprüfen, da Palatinol F ein gemischter Ester ist. Immerhin aber läßt sich berechnen, daß höchstens ein Molekül des Weichmachers auf 12 bis 13 Struktureinheiten entfällt, so daß man auch hier von einer vollständigen Absättigung der Fadenmoleküle nicht reden kann, falls man an der Bildung echter Solvate festhalten will, deren Existenz im Falle des Polystyrols indessen nicht sehr wahrscheinlich ist. Diese Unstimmigkeit läßt sich aber einigermaßen erklären, wenn man annimmt, daß die Ursache der Änderung der Richtungskonstanten eben mit der Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus des Polystyrols selber in Zusammenhang gebracht werden darf. Ganz davon abgesehen nämlich, ob nun der Weichmacher fixiert wird oder nicht, spricht dann nichts gegen die Annahme, daß bereits bei einem Zusatz an Palatinol F, der zur Absättigung aller Struktureinheiten nicht ausreicht, eine maximal mögliche Beweglichkeit der Kettenglieder eintritt. Wir glauben daher auch nicht mehr daran, daß das Auftreten der kritischen Konzentration in unserem Beispiel die gleiche Ursache hat wie die Sättigungskonzentration bei den Polyvinylchloridkombinationen in den Versuchen von Würstlin.

Ist nun unsere Deutung der Verhältnisse richtig, so muß erwartet werden, daß die kritische Konzentration bei um so höheren Zusätzen an Weichmacher auftritt, je geringer deren Volumen ist, wobei dann allerdings der Weichmacheranteil zweckmäßig in Molprozenten auszudrücken wäre. Es sollte sich also z. B. in der Reihe der homologen Phthalsäurediester eine Verschiebung der kritischen Konzentration bemerkbar machen, und zwar müßte diese um so größer sein, je kleiner das Molgewicht des Esters ist. Ist ferner unsere Vermutung richtig, daß nach Überschreiten der Sättigungskonzentration der intermolekulare Zusammenhaltsmechanismus deswegen nicht weiter verändert wird, weil die Kettenglieder im Polystyrol dann ihre maximale Beweglichkeit bereits erreicht haben, so müssen alle Phthalsäurediester die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung bis zu dem gleichen Wert erniedrigen. Beide Fragen werden von uns zur Zeit mit Hilfe weiterer rheologischer Messungen an Polystyrolkombinationen überprüft. Lassen sich unsere Vermutungen bestätigen, so haben wir bei der Erforschung der Weichmachung den Volumenseffekten eine erhebliche Bedeutung beizumessen (Auflockerung der Wattebauschstruktur).

Freilich scheinen unsere Schlußfolgerungen in gewissem Widerspruch zu den Versuchen von Würstlin zu stehen; denn die Zunahme der Leitfähigkeit der Folien bei Überschreiten der Sättigungskonzentration an Weichmacher spricht dafür, daß man jedenfalls im System Polyvinylchlorid-Trikresylphosphat zwischen einem fester und einem lockerer gebundenen Teil des Weichmachers unterscheiden muß. Doch möchten wir meinen, daß selbst der fester gebundene und die

[10]) F. Würstlin, Kunststofftechnik **11**, 269 (1941).

[11]) H. Erbring und M. Takai, Kolloid-Z. **96**, 336 (1941).

Leitfähigkeit der Folie nicht verändernde Anteil nicht unbedingt als Solvat vorzuliegen braucht, womit indessen eine Wechselwirkung zwischen dem hochpolymeren Körper und dem Weichmacher nicht in Abrede gestellt werden soll. Wir stellen uns aber vor, daß — solange der Weichmachergehalt noch klein ist — die Weichmachermoleküle in ihrer Beweglichkeit gewissermaßen „sterisch" gehindert sein und auf diese Weise in der regellosen Filzstruktur fixiert werden können. Unsere Vorstellung steht mit Beobachtungen von Staudinger in Einklang, der bei Untersuchungen an Zellulose fand, daß diese selbst indifferente Lösungsmittel in geringen Mengen energisch binden kann, so daß sie selbst im Hochvakuum nicht entfernt werden können. Hier kann man wohl kaum annehmen, daß sich Solvate bilden.

Zusammenfassend wollen wir also folgendes sagen: Das Auftreten einer kritischen Konzentration im System Polystyrol—Palatinol F, wie sie in der Abhängigkeit der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung von der Konzentration des Weichmachers zum Ausdruck kommt, braucht nicht mit dem Bindungsmechanismus der Weichmachermoleküle in Zusammenhang gebracht werden. Das Auftreten einer Sättigungskonzentration, wie sie an Hand der Änderung der Leitfähigkeit von Polyvinylchloridfolien in Abhängigkeit vom Weichmachergehalt erkannt werden kann, kann auf eine Änderung des Bindungsmechanismus der Weichmachermoleküle durch polare Gruppen in dem Polymerisat zurückgeführt werden. Jedoch ist mit Hinblick darauf, daß keine stöchiometrischen Verhältnisse gefunden werden, auch an eine räumlich bedingte Festlegung der Moleküle in der als Wattebausch unterstellten Feinstruktur des Polymerisates zu denken. Unterschiede in der Beweglichkeit der Weichmachermoleküle in dem Polymerisat brauchen sich nicht notwendig in einer Änderung der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung auszudrücken.

Nachdem wir gesehen haben, wie Palatinol F bei seiner Einwirkung auf Polystyrol sowohl eine Depression der Verformungsleistung als auch eine Änderung der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung hervorbringt, Erscheinungen, bei deren Diskussion bereits die außerordentliche Kompliziertheit der Weichmachung hervortrat, sollen nunmehr die Kurven 1 bis 7 der Fig. 2 näher betrachtet werden. Bei ihnen handelt es sich um die Plastifizierung eines Polyvinylazetats mit einer Reihe von Phthalsäurediestern, wobei stets Mischungen mit 5 Molprozent an Weichmacher gemessen wurden. Im Gegensatz zu dem System Polystyrol—Palatinol F sind hier die Änderungen der Richtungskonstanten der Kurven relativ gering. Im großen und ganzen sind sie sogar praktisch einander gleich, und nur die der Kurve 7 (Phthalsäurebutylglykolester) fällt deutlich heraus (vgl. Tab. I). Wir schließen daraus vorerst, daß die Phthalsäurediester bei ihrer Einwirkung auf Polyvinylazetate keine grundsätzliche Änderung des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus bewirken. Bereits in der vorangegangenen Abhandlung hatten wir am Beispiel eines Polyvinylazetats weit geringeren mittleren Polymerisationsgrades die nämliche Beobachtung machen können.

Es findet also nur eine Depression der Verformungsleistung statt; und dieser Umstand vereinfacht die Sachlage, so daß an diesem System untersucht werden kann, ob die Vorstellungen von Leilich einer Verallgemeinerung fähig sind. Wir wollen daher auch zunächst unsere Viskositätsmessungen an Weichmachungsmitteln, die wir in diesem Zusammenhang ausführten, diskutieren.

Wir maßen die Viskosität von 44 Weichmachern zwischen den Temperaturen 90 und 30 bzw. 90 und 20° mit dem Kugelfallapparat von Höppler. Die Tabelle II enthält die berechneten Viskositäten in CP. Die Fig. 4 bis 6 zeigen die Viskositäts-Temperaturfunktion einiger der untersuchten Weichmacher. Es ist $\log 1/\eta$ gegen $1/T$ aufgetragen worden. Man sieht, daß die Kurven nur in kleinen Temperaturbereichen als Gerade angesehen werden können, während sie im übrigen schwach durchgebogen sind. Daher ist es schwierig, exakte Richtungskonstanten anzugeben, zumal — wie der Augenschein bereits lehrt — die Steigungen der Geraden häufig nur relativ geringe Unterschiede aufweisen. Leilich hat — wohl in Anlehnung an die Interpretierung der Andrade-Sheppardschen Viskositäts-Temperaturfunktion bei Flüssigkeiten, wonach man zwischen zwei praktisch linearen Abschnitten auf den Kurven unterscheiden kann — jeweils zwei Richtungskonstanten berechnet, nämlich eine für den oberen und eine für den unteren Teil der Kurven. Wir haben es für richtiger befunden, aus den Differenzenquotienten benachbarter Wertepaare die jeweiligen Richtungskonstanten zu berechnen, die — wie die Tabelle III erkennen läßt — naturgemäß mit der Temperatur einen Gang zeigen. Sie nehmen mit steigender Temperatur ab. Trägt man die Werte für die Richtungskonstanten, die wegen ihrer Inkonstanz einmal mit K' bezeichnet seien, gegen die Temperatur auf, wie es in Fig. 7 geschehen ist, so ergibt sich eine praktisch lineare Abhängigkeit der K'-Werte. Freilich waren nicht alle unsere Messungen von hinreichender Genauigkeit, um die lineare Abhängigkeit der K'-Werte von der

Tabelle II. Viskositäten von Weichmachungsmitteln

	20°	25°	30°	35°	40°	45°
Palatinol C			12,60		9,24	
Palatinol O			22,30		16,20	
Palatinol F			17,75		12,20	
Palatinol K (1)			30,40		20,80	
Palatinol BB			17,76		11,81	
Palatinol HS (1)			30,28		18,75	
Phtalsäuredimethylester			10,34		7,10	
Phtalsäurediäthylester	13,28		9,01		6,43	
Phtalsäuredibutylester			12,81		8,98	
Phtalsäuremethylglykolester	57,50		32,60		20,09	
Phtalsäurebutylglykolester			32,10		20,80	
Phtalsäureisohexylisoheptylester	71,80		38,30		23,00	
Phtalsäurediamylester			23,80		15,40	
Phtalsäurebutylbenzylester	25,70		16,02		10,99	
Elaol I			14,03		9,56	
Elaol II			13,35		13,12	
Butylstearat			6,66		5,16	
Sipalin AOM	47,80	35,8	26,90	21,75	17,20	14,23
Sipalin MOM	49,00	37,1	28,80	22,65	18,01	14,96
Adipinsäureisopropylester	4,161	3,672	3,200	2,857	2,572	2,285
Cetamoll Q			25,62		17,80	
Trikresylphosphat CS II					27,21	
Hexylphosphat			8,85		6,38	
Vulkanol B			154,5		73,02	
Mesamoll (1)			113,3		63,42	
Butyluresin			2142,0		793,7	
Clophen A 60			8340,0		1083,0	
Rizinusöl			464,3		238,1	
Glyzerin			68,73		39,92	
Plastomoll KH			41,60		26,99	
ED 242			22,70		15,08	
ED 140 (1)			12,91		9,460	
ED 15			409,0		195,2	
ED 356	25,22	20,15	16,10	13,27	11,01	9,318
ED 236 (1)	17,83	14,80	12,50	10,60	9,070	7,908
ED 40	40660,0	24900,0	15205,0	9780,0	6630,0	4618,0
ED 303		11,76	9,973	8,514	7,484	6,516
ED 133	13,55	11,49	9,890	8,294	7,267	6,343
Hö 95		15,94	13,25	11,16	9,406	8,096
ABG	1984,0	1336,0	932,9	678,8	492,3	372,9
Gelaton III	6,78	5,96	5,26	4,52	3,98	3,54
IW 11			15,88		11,26	
IW 36			9,10	7,84	6,76	5,84
Palatinol K (2)	42,76	32,74	25,88	20,63	16,68	13,92
Palatinol HS (2)		57,92	42,66	32,16	25,08	19,62
Trikresylphosphat G	96,69	68,33	50,02	36,81	28,63	22,74
Mesamoll (2)	338,4	231,1	164,3	117,2	86,52	65,19
ED 236 (2)	18,20	15,13	12,82	10,89	9,306	8,052
ED 140 (2)	22,89	19,08	15,90	13,28	11,35	9,819
T 1204	23,52	19,10	15,96	13,37	11,33	9,649

Temperatur erkennen zu lassen, weswegen die nunmehr zu schildernde, eingehendere Interpretierung der Viskositäts-Temperaturfunktion nicht für alle Weichmachungsmittel durchgeführt werden konnte.

Für die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur schreiben wir zunächst

$$\log 1/\eta = \log A - \frac{K'}{T} \cdot \log e \qquad (4)$$

und für die Abhängigkeit der K'-Werte von der Temperatur

$$K' = -a\,T + b. \qquad (5)$$

Wie leicht einzusehen ist, ist $b = K'_{(T=0)}$ und man hat

$$K' = -a\,T + K'_{(T=0)}. \qquad (6)$$

Es wird also auf diese Weise eine Extrapolation der inkonstanten, sich aus der Formel von Andrade und Sheppard ergebenden Richtungskonstanten K' auf $T = 0$ vorgenommen, was rechnerisch durch Bildung der Differenzenquotienten benachbarter Wertepaare der Funktion $K' = f(T)$ und Einsetzen der auf diese Weise ermittelten Werte von a in (6) erreicht wird. Naturgemäß sind hierfür ganz außerordentlich

bei verschiedenen Temperaturen in Centipoise.

50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°
6,52		5,01		3,97		3,16		2,63	
11,04		8,00		6,01		4,68		3,79	
9,00		6,60		5,10		4,05		3,31	
14,00		9,98		7,46		5,74		4,56	
8,45		6,27		4,85		3,88		3,17	
12,43		8,73		6,45		4,95		3,88	
5,08		3,94		3,13		2,47		2,09	
4,83		3,78		2,99		2,46		2,05	
6,53		4,92		3,86		3,43		2,81	
13,60		9,51		6,99		5,42		4,27	
13,90		10,07		7,48		5,81		4,61	
14,85		10,10		7,39		5,62		4,36	
10,60		7,46		5,61		4,27		3,42	
7,89		5,91		4,57		3,66		3,00	
7,09		5,41		4,33		3,45		2,92	
9,42		6,89		5,42		4,28		3,46	
4,09		3,31		2,73		2,29		1,98	
11,89	9,99	8,55	7,37	6,40	5,68	5,02	4,50	4,02	3,61
12,30	10,43	8,91	7,68	6,72	5,85	5,20	4,66	4,15	3,73
2,090	1,878	1,724	1,585	1,463	1,363	1,268	1,188	1,088	1,026
12,37		9,109		7,03		5,60		4,57	
17,31		12,14		8,84		6,72		5,22	
4,88		3,79		2,841		2,46		2,054	
36,63		22,46		14,60		10,24		7,48	
38,55		24,90		16,82		12,32		9,21	
346,3		201,7		106,6		61,70		38,40	
270,0		94,3		42,92		24,40		14,92	
131,4		77,4		49,00		33,30		23,25	
24,63		16,12		10,87		7,89		5,91	
17,28		12,03		8,98		6,893		5,38	
10,65		7,76		5,93		4,675		3,675	
7,18		5,64		3,72		3,72		3,085	
103,1		60,2		37,5		23,9		17,05	
7,749	6,769	5,850	5,165	4,562	4,076	3,588	3,259	2,999	2,716
6,855	6,149	5,459	4,876	4,371	3,960	3,608	3,275	3,042	2,779
225,0	2363,0	1719,0	1304,0	999,9	770,3	616,6	499,4	407,3	333,2
5,684	5,078	4,534	4,064	3,657	3,333	3,029	2,787	2,554	2,351
5,617	4,989	4,437	4,040	3,654	3,363	2,924	2,691	2,493	2,299
6,996	6,129	5,382	4,789	4,293	3,818	3,464	3,119	2,857	2,758
280,0	216,1	171,5	138,7	113,05	93,02	77,43	65,83	55,54	47,81
3,22	2,91	2,64	2,41	2,13	1,94	1,80	1,665	1,55	1,445
8,50	7,52	6,58	5,82	5,22	4,72	4,26	3,89	3,54	
5,14	4,55	4,04	3,59	3,27	2,92	2,65		2,21	
11,31	9,620	8,152	7,038	6,143	5,415	4,803	4,281	3,806	3,460
15,97	13,13	10,83	9,100	7,770	6,672	5,795	5,013	4,429	3,935
18,13	14,84	12,27	10,40	8,965	7,768	6,724	5,880	5,049	4,366
50,15	39,12	31,26	25,53	21,00	17,40	14,57	12,39	10,60	9,176
7,031	6,140	5,440	4,837	4,344	3,911	3,561	3,231	2,969	2,716
8,412	7,410	6,485	5,745	5,150	4,604	4,155	3,760	3,463	3,159
8,340	7,242	6,352	5,651	4,954	4,461	4,002	3,633	3,306	3,006

genaue Viskositätsmessungen erforderlich. Die Tabelle IV enthält die $K'_{(T=0)}$-Werte einiger Weichmacher, soweit sie aus unseren Messungen zu ermitteln waren. Wir möchten vorschlagen, beim Vergleich der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Viskosität von Weichmachern die auf $T = 0$ extrapolierten K'-Werte heranzuziehen.

Die Tabelle IV zeigt zunächst, daß bei allen Weichmachern die $K'_{(T=0)}$-Werte (Spalte 6) nur ganz geringen Streuungen unterworfen sind, während die aus der Formel von Andrade und Sheppard berechenbaren K'-Werte (Spalte 2) einen deutlichen Gang aufweisen, so daß also auf die dargelegte Weise tatsächlich eine bessere Auswertung der Temperaturfunktion der Viskosität gewährleistet ist und überdies gleichzeitig die Unterschiede in den Steigungen der Kurven viel deutlicher in Erscheinung treten (vgl. die Tabelle IV mit der Tabelle III, in der die K'-Werte für verschiedene Temperaturen aller Weichmacher enthalten sind). Nach Tabelle IV wären also infolge nur kleiner $K'_{(T=0)}$-Werte die Weichmacher Butylstearat, IW 36, IW 11,

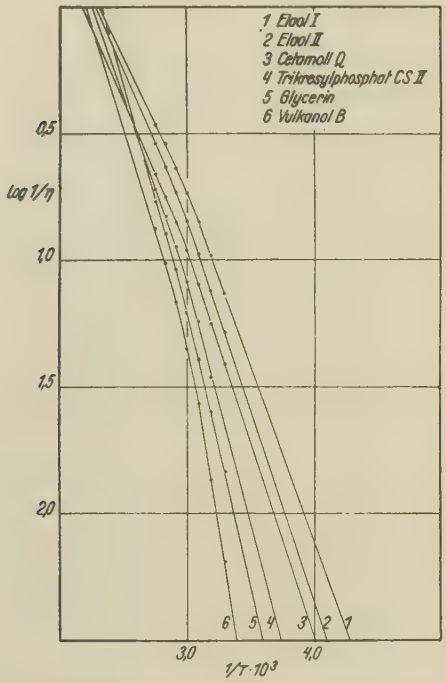


Fig. 4. Temperaturfunktion der Viskosität bei einigen technischen Weichmachungsmitteln.

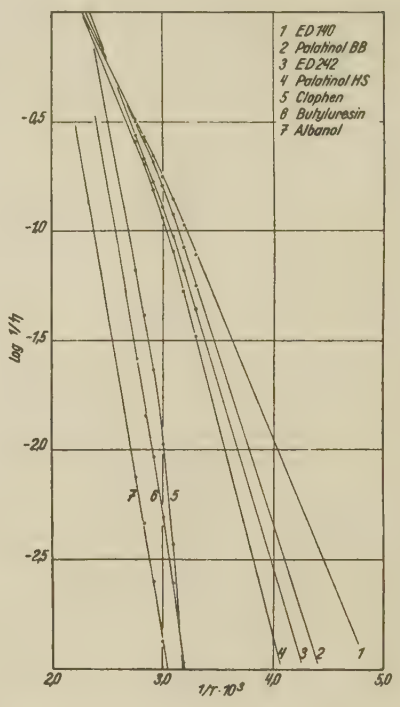


Fig. 5. Temperaturfunktion der Viskosität bei einigen technischen Weichmachungsmitteln.

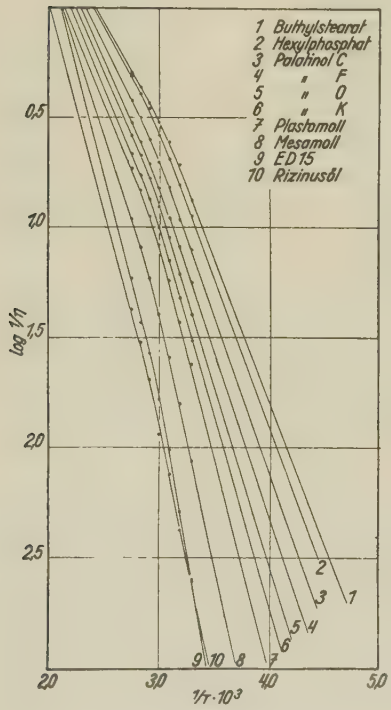


Fig. 6
Temperaturfunktion der Viskosität bei einigen technischen Weichmachungsmitteln.

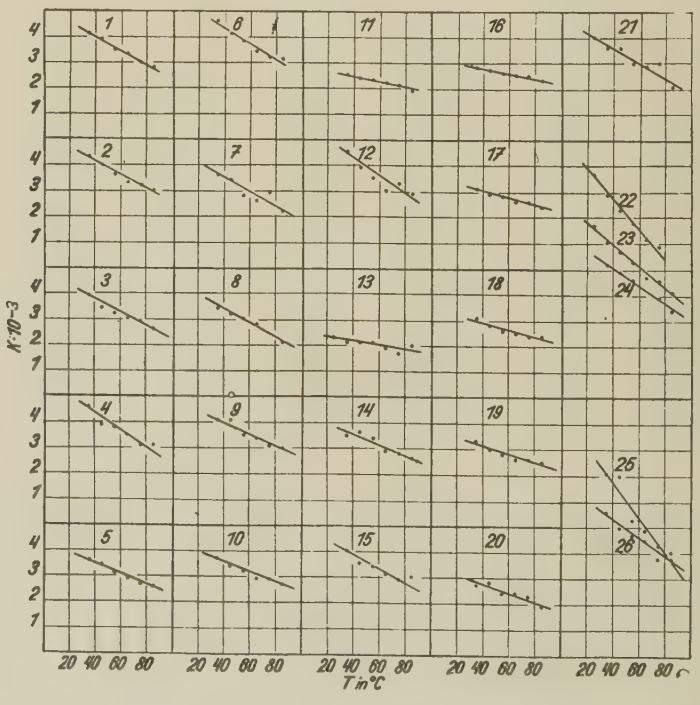


Fig. 7. Abhängigkeit der K'-Werte der Temperaturfunktion der Viskosität nach Andrade und Sheppard von der Temperatur. (1) Palatinol O, (2) Palatinol K, (3) Palatinol BB, (4) Phtalsäuremethylglykolester, (5) Phtalsäurebenzylbutylester, (6) Palatinol HS, (7) Phtalsäuredimethylester, (8) Phtalsäuredibutylester, (9) Phtalsäurebutylglykolester, (10) Elaol II, (11) Butylstearat, (12) Sipalin MOM, (13) Isopropylester der Adipinsäure, (14) Cetamoll Q, (15) ED 242, (16) IW 36, (17) IW 11, (18) ED 140, (19) Hö 95, (20) ED 303, (21) ED 356, (22) ED 40, (23) ABG, (24) Glyzerin, (25) Vulkanol B, (26) Mesamoll.

Tabelle III.

Richtungskonstanten $K' \cdot 10^{-3}$ der Temperaturfunktion der Viskosität einiger Weichmacher für verschiedene Temperaturen, berechnet als Differenzenquotienten benachbarter Wertepaare.

	25°	35°	45°	55°	65°	75°	85°
Palatinol C		2,960	3,510	2,820	3,080	2,810	2,420
Palatinol O		4,075	3,870	3,490	3,280	3,010	2,750
Palatinol F		3,640	3,070	3,300	2,980	2,820	2,600
Palatinol K (1)		4,340	4,000	3,640	3,320	3,180	2,980
Palatinol BB		3,860	3,390	3,210	3,040	2,920	2,605
Palatinol HS (1)		4,580	4,140	3,800	3,440	3,240	3,130
Phtalsäuredimethylester		3,580	3,380	2,760	2,590	2,900	2,210
Phtalsäurediäthylester		3,220	2,900	2,640	2,670	2,390	2,460
Phtalsäuredibutylester		3,400	3,210	3,020	2,760	1,440	2,560
Phtalsäuremethylglykolester		4,600	3,940	3,840	3,500	3,110	3,060
Phtalsäurebutylglykolester		4,140	4,070	3,470	3,380	3,080	2,970
Phtalsäureisohexylisoheptylester		4,820	4,470	4,150	3,540	3,360	3,260
Phtalsäurediamylester		4,150	3,780	3,060	4,020	3,340	2,840
Phtalsäurebutylbenzylester		3,590	3,350	3,120	2,920	2,710	2,550
Elaol I		3,270	3,205	2,850	2,590	2,780	2,190
Elaol II		3,710	3,350	3,230	2,880	2,880	2,720
Butylstearat		2,460	2,350	2,320	2,200	2,130	1,861
Sipalin AOM	5,080	4,260	3,720	3,600	1,680	4,700	2,840
Sipalin MOM	2,670	4,470	3,850	3,480	3,040	3,321	2,890
Adipinsäureisopropylester	2,320	2,080	2,090	2,080	1,890	1,740	1,950
Cetamoll Q		3,510	3,560	3,421	2,880	2,810	2,630
Trikresylphosphat C II S		4,350	3,850	3,770	3,640	3,370	—
Hexylphosphat		3,120	2,710	2,750	3,280	1,755	2,370
Vulkanol B		7,140	6,950	5,310	4,930	4,270	4,140
Mesamoll (1)		5,580	5,030	4,740	4,470	3,790	3,750
Butyluresin		9,380	8,480	7,460	9,840	5,540	7,670
Clophen A 60		19,45	15,900	11,300	8,950	6,900	6,120
Rizinusöl		4,850	6,240	7,920	5,200	4,720	4,570
Glyzerin		5,180	4,880	4,620	4,480	3,920	3,410
ED 242		3,900	3,520	3,400	3,060	2,910	3,000
ED 140 (1)		3,140	2,790	2,630	2,460	2,440	2,410
ED 15		7,050	6,480	5,850	5,390	5,500	4,320
ED 356	3,980	3,620	3,560	3,050	2,850	3,060	2,150
ED 236 (1)	3,080	3,120	2,840	2,480	2,770	2,080	2,180
ED 40	8,700	7,920	7,280	6,770	6,150	5,900	5,020
ED 303		2,730	2,780	2,430	2,450	2,300	2,090
ED 133	2,780	2,940	2,610	2,360	2,210	2,720	2,040
Hö 95		3,270	2,990	2,820	2,560	2,610	2,470
ABG	6,670	6,100	5,700	5,270	4,740	4,620	4,270
Gelaton III	2,230	2,660	2,150	2,140	1,945	2,050	1,922
IW 11		3,140	2,890	2,750	2,650	2,600	2,370
IW 36		2,830	2,720	2,600	2,520	2,490	2,270
Palatinol K (2)	4,440	4,180	3,920	3,520	3,220	3,000	2,980
Palatinol HS (2)		5,280	4,560	4,180	3,770	3,570	3,450
Trikresylphosphat G	5,830	5,310	4,620	4,200	3,570	3,510	3,670
Mesamoll (2)	6,390	6,110	5,510	5,080	4,520	4,460	4,080
ED 236 (2)	3,100	3,050	2,820	2,760	2,560	2,430	2,330
ED 140 (2)	3,220	3,210	3,030	2,800	2,620	2,620	2,330
T 1204	3,430	3,270	3,090	2,930	2,820	2,600	2,540

ED 140, ED 236, Phthalsäurebutylbenzylester, Elaol II und T 1204 zur Herstellung kältebeständiger Kombinationen besonders gut geeignet, was erfahrungsgemäß bestätigt werden konnte[12]). Indessen wollen wir nun sehen, wie sich die Leilichsche These im rheologischen Bild ausnimmt. Es seien daher die rheologischen Verhältnisse bei den Mischungen von Polyvinylazetat mit den verschiedenen Phthalsäurediestern weiterhin besprochen.

Die Fig. 2 lehrt, daß die Kurven um so mehr nach Gebieten tieferer Temperaturen verschoben sind, je größer das Molgewicht des jeweils verwendeten Phthalsäurediesters ist; die Depression der Verformungsleistung nimmt also mit dem Molekulargewicht des angewendeten Weichmachers zu. Diese Zusammenhänge veranschaulicht die Fig. 8, in der die prozentuale Depression

[12]) W. M. Müntzinger, Kunststoffe **31**, 389 (1941).

Tabelle IV. Gegenüberstellung der K'-Werte der Viskositäts-Temperaturfunktion nach Andrade und Sheppard und der $K'_{(T=0)}$-Werte bei einigen Weichmachungsmitteln.

Temp. abs.	$K' \cdot 10^{-3}$	$K'_{(T=0)} \cdot 10^{-3}$	$K' \cdot 10^{-3}$	$K'_{(T=0)} \cdot 10^{-3}$
	Palatinol 0		Palatinol BB	
308	4,08	12,50	3,86	11,56
318	3,87	12,45	3,39	11,34
328	3,49	12,34	3,21	11,41
338	3,28	12,40	3,04	11,49
348	3,01	12,39	2,92	11,62
358	2,75	12,42	2,61	11,56
	M =	12,42	M =	11,50
	Palatinol K (I)		Phthalsäuremethylglykolester	
308	4,34	12,82	4,60	14,08
318	4,00	12,65	3,94	13,74
328	3,64	12,57	3,84	13,94
338	3,32	12,52	3,50	13,90
348	3,18	12,65	3,11	13,81
358	2,98	12,72	3,06	14,06
	M =	12,65	M =	13,90
	Phthalsäurebutylglykolester		Phthalsäurebutylbenzylester	
308	4,14	11,35	3,59	9,99
318	4,07	11,51	3,35	9,97
328	3,47	11,14	3,12	9,95
338	3,38	11,30	2,92	9,96
348	3,08	11,22	2,71	9,95
358	2,97	11,35	2,55	10,00
	M =	11,31	M =	9,97
	ED 40		Elaol II	
308	7,92	26,82	3,71	9,87
318	7,28	26,78	3,35	9,71
328	6,77	26,87	3,23	9,79
338	6,15	26,95	2,88	9,64
348	5,90	27,30	2,88	9,84
358	5,02	27,02	2,71	9,88
	M =	26,96	M =	9,79
	Butylstearat		Glyzerin	
308	2,46	6,16	5,18	16,08
318	2,35	6,16	4,88	16,13
328	3,32	6,26	4,62	16,22
338	2,20	6,26	4,48	16,43
348	2,13	6,21	3,92	16,22
358	1.86	6,16	3,41	16,11
	M =	6,20	M =	16,20
	ABG		IW 36	
308	6,10	18,40	2,83	6,28
318	5,70	18,40	2,72	6,28
328	5,27	18,37	2,60	6,27
338	4,74	18,24	2,52	6,30
348	4,62	18,52	2,49	6,39
358	4,27	18,57	2,27	6,29
	M =	18,40	M =	6,30

Tabelle IV (Fortsetzung).

Temp. abs.	$K' \cdot 10^{-3}$	$K'_{(T=0)} \cdot 10^{-3}$	$K' \cdot 10^{-3}$	$K'_{(T=0)} \cdot 10^{-3}$
	IW 11		T 1204	
308	3,14	7,88	3,27	8,20
318	2,89	7,78	3,09	8,18
328	2,75	7,80	2,93	8,18
338	2,65	7,86	2,82	8,23
348	2,60	7,96	2,60	8,17
358	2,37	7,88	2,45	8,18
	M =	7,86	M =	8,19
	Palatinol K (II)		Palatinol HS	
303	4,24	11,51	5,40	16,61
308	4,18	11,57	5,28	16,37
313	3,86	11,38	4,71	16,29
318	3,92	11,54	4,56	16,01
323	3,85	11,60	4,32	16,27
328	3,52	11,39	4,18	15,99
333	3,47	11,46	4,08	16,40
338	3,22	11,35	3,77	15,94
343	3,09	11,32	3,63	16,34
348	3,00	11,35	3,57	16,10
353	2,90	11,37	3,53	16,59
358	2,98	11,57	3,45	16,34
363	2,80	11,51	3,18	16,61
	M =	11,52	M =	16,29
	ED 140		ED 236	
298	3,22	7,69	3,10	6,97
303	3,33	8,48	3,02	6,66
308	3,21	7,83	3,05	7,05
313	2,96	8,28	2,96	6,72
318	3,03	7,80	2,82	6,95
323	2,93	8,42	2,82	7,06
328	2,80	7,72	2,76	7,02
333	2,83	8,49	2,65	6,65
338	2,62	7,69	2,56	6,95
343	2,60	8,43	2,50	6,62
348	2,62	7,84	2,43	6,93
353	2,50	8,50	2,43	6,67
358	2,33	7,70	2,33	6,98
363	2,29	8,46	2,28	6,64
	M =	8,11	M =	6,82
	Mesamoll		Trikresylphosph. G	
298	6,39	18,01	5,83	19,54
303	6,23	17,74	5,68	22,65
308	6,11	18,22	5,31	19,48
313	5,75	17,64	4,72	22,25
318	5,51	17,91	4,62	19,27
323	5,32	17,59	4,44	22,43
328	5,08	17,87	4,20	19,29
333	4,74	17,39	3,95	22,60
338	4,52	17,70	3,57	19,12
343	4,51	17,54	3,33	22,64
	M =	17,76	M =	20,94

der Verformungsleistung gegen das Molgewicht der Phthalsäurediester aufgetragen ist. Das zugrunde liegende Zahlenmaterial enthält die Tabelle V. Nun möchten wir meinen, daß die Kältebeständigkeit der Kunststoffkombinationen um so größer ist, je kleiner die Verformungsleistung bei ein und derselben Temperatur ist. Trifft das zu,

Tabelle V.

	log $W_{\eta(Q)}$	$W_{\eta(Q)}$	Depression in Proz. log $W_{\eta(Q)}$	Depression in Proz. $W_{\eta(Q)}$	Molgewicht des Weichmachers	$\eta_{30°}$ in CP.
UW 10	2,28	169				
UW 10 + 5 Mol-Proz. Dimethylester	2,08	161	8,80	4,73	194	10,34
UW 10 + 5 Mol-Proz. Dibutylester	1,90	155	16,70	8,30	278	12,81
UW 10 + 5 Mol-Proz. Diamylester	1,70	148	25,40	12,40	306	23,90
UW 10 + 5 Mol-Proz. Methylglykolester . . .	1,55	143	32,00	15,40	282	32,60
UW 10 + 5 Mol-Proz. Benzylbutylester . . .	1,65	146	27,70	13,60	312	16,02
UW 10 + 5 Mol-Proz. Butylglykolester . . .	1,15	130	45,60	23,10	366	32,10

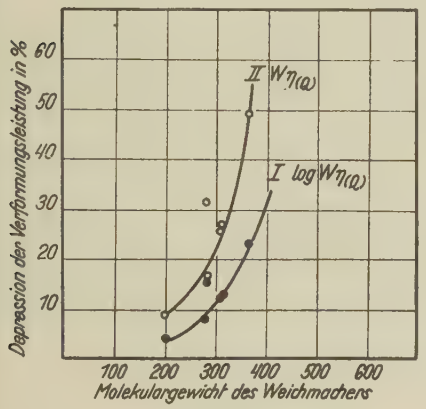


Fig. 8

lann sollten also auch im vorliegenden Falle die Kombinationen des Polyvinylazetats mit den höheren Homologen der Phthalsäurediester kältebeständiger sein als die mit den niederen, gleiche Anzahl von Molen der betreffenden Weichmacher in den Kombinationen vorausgesetzt. Nun ergibt sich aber aus der Tabelle V (letzte Spalte), daß gerade diejenigen Phthalsäureester, die die größte Depression der Verformungsleistung hervorbringen, auch die höchste Viskosität besitzen, während bei Berücksichtigung der von Leilich am Polyvinylchlorid entwickelten Vorstellungen gerade das Gegenteil der Fall sein sollte, falls eine Übertragung der von Leilich gegebenen Theorie auch auf andere Polymerisate überhaupt unterstellt werden darf. Gleichzeitig sieht man, daß die für 30° C aufgeführten Viskositäten mit dem Molgewicht durchweg ansteigen. Nur beim Benzylbutylester tritt eine Abweichung auf, was damit in Zusammenhang steht, daß dieser Ester infolge seiner abweichenden Konstitution eigentlich nicht in die Reihe der hier betrachteten hineingehört. Schließlich fällt auf, daß Phthalsäuremethylglykolester und Phthalsäurebutylglykolester praktisch gleiche Viskosität besitzen. Doch muß man sich vor Augen führen, daß die untersuchten Weichmacher technische Produkte darstellen und daher unter Umständen nicht von ausreichender Reinheit sind, was zu den Diskrepanzen führen mag. Im großen und ganzen ergibt sich aber ein den Leilichschen Vorstellungen entgegengesetztes Bild, so daß man — unsere Versuche in Betracht ziehend — der Eigenviskosität der Weichmacher nicht die nämliche Bedeutung beimessen möchte, wie es Leilich tut. Auch zwischen den Richtungskonstanten K der Temperaturfunktion der Viskosität der betrachteten Phthalsäureester und den sich im rheologischen Bild ausdrückenden Verhältnissen erblicken wir zunächst keinerlei Zusammenhänge (vgl. dazu die Tabellen III und IV). Das darf nach dem Vorangegangenen aber auch kaum erwartet werden, da die Richtungskonstanten der Viskositäts-Temperaturfunktion im allgemeinen um so größer sind, je größer auch die Eigenviskosität ist. Wir sehen also vorerst noch keinen Zusammenhang zwischen unseren Ergebnissen und denen von Leilich. Es sei in diesem Zusammenhang betont, daß wir weder die Versuche von Leilich noch deren Deutung angreifen oder in Abrede stellen wollen. Wir sind vielmehr der Meinung, daß die Wirkung von Weichmachungsmitteln außerordentlich kompliziert ist, so daß bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse hierüber ein sich auf experimentelle Erfahrungen stützender Meinungsaustausch nur das Problem fördernd wirken kann.

Nimmt man einmal an, daß das pro Molekül des Weichmachers eingenommene Volumen seinem Molgewicht näherungsweise proportional ist, so kann man sich auch in diesem Falle vorstellen, daß die Auflockerung der Feinstruktur des Polymerisats um so größer ist, je höher das Molekulargewicht des Weichmachers ist. Je größer aber

weiterhin jene Auflockerung ist, um so deutlicher muß der Effekt der Weichmachung in Erscheinung treten, d. h. um so mehr muß auch die Verformungsleistung deprimiert sein. Wir glauben also aus unseren Versuchen folgern zu sollen, daß auch im vorliegenden Falle der Plastifizierung von Polyvinylazetat durch homologe Phthalsäurediester die gefundenen rheologischen Befunde durch die Volumensverhältnisse der Weichmacher erklärt werden dürfen.

Die in den Kurven 1 bis 7 der Fig. 2 sich ausdrückenden Zusammenhänge, die also der Theorie von Leilich nicht gerecht werden, werden noch durch zwei Versuche an einem Polymethylakrylsäureester, der mit Cetamoll Q (Kurve *a*) bzw. Trikresylphosphat (Kurve *b*) plastifiziert wurde, erhärtet. Zur Untersuchung gelangten 50proz. Mischungen, wobei der Zusatz an Weichmacher einmal in Gewichtsprozenten gemessen wurde. Man übersieht sofort, daß selbst unter diesen Bedingungen die Depression der Verformungsleistung bei der Kombination mit dem viskoseren Weichmacher am größten ist (Trikresylphosphat), ein Ergebnis, das von uns freilich auch nicht vorhergesehen wurde.

IV. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wird der Versuch unternommen, die Wirkungsweise von Weichmachungsmitteln durch rheologische Messungen an plastifizierten Polymerisaten systematisch zu erfassen. Dabei hat sich zunächst ergeben, daß im System Polystyrol—Palatinol F nicht nur eine Depression der Verformungsleistung durch den Zusatz an Weichmacher erfolgt, sondern daß auch die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung bis zu einer kritischen Konzentration geändert wird. Sie nimmt ab. Diese Erscheinung wird mit einer Änderung der Art des intermolekularen Zusammenhaltsmechanismus in Zusammenhang gebracht. Bei der kritischen Konzentration ist der Weichmachergehalt kein stöchiometrischer. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Lage der kritischen Konzentration von den Volumensverhältnissen bei den jeweils in Betracht gezogenen Weichmachern abhängt. Die Frage der Bindungsweise der Weichmachermoleküle durch das Polymerisat wird diskutiert und mit dem von Würstlin an Polyvinylchloridfolien gemachten Beobachtungen in Zusammenhang gebracht. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Plastifizierung von Polyvinylazetat durch homologe Phthalsäurediester nur von einer Depression der Verformungsleistung begleitet ist und daß die prozentuale Depression um so größer ist, je höher das Molgewicht des betreffenden Phthalsäureesters ist, wenn man den Anteil der Weichmacher in dem Polymerisat in Molprozenten ausdrückt. Dieses Ergebnis wurde mit dem von Leilich über die Plastifizierung entwickelten Vorstellungen in Zusammenhang zu bringen versucht. Dabei ergab sich, daß nach den bei plastifiziertem Polyvinylazetat vorgefundenen rheologischen Verhältnissen die Eigenviskosität der Weichmacher sowie die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Viskosität wahrscheinlich nicht die alleinigen Faktoren sind, die eine Beachtung verdienen. Viskositätsmessungen an Weichmachungsmitteln wurden mitgeteilt und kurz diskutiert. Eine erweiterte Interpretierung der Viskositäts-Temperaturfunktion wurde gegeben und vorgeschlagen, die auf die Temperatur 0° abs. extrapolierten inkonstanten K'-Werte der Andrade-Sheppardschen Formel als charakteristische Größen heranzuziehen.

* * *

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie die I. G. Farbenindustrie durchgeführt. Beiden Stellen sei hier ergebenst gedankt. Herrn Dr. Hopff sowie Herrn Dr. Würstlin, beide in Ludwigshafen, habe ich für viele anregende Diskussionen zu danken. Der Firma Dr. Alexander Wacker, München, sowie den Deutschen Hydrierwerken, Rodleben, danken wir für die Überlassung von Polymerisaten und Weichmachungsmitteln.

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

Reumuth, H., **Mikroskopische Beiträge zum Flockenbastproblem.** (Allg. Textil-Z. 2, 100, 1944.)

Der Abtrag der einzelnen Schichten eines Hanfstengels mit dem Mikromanipulator, unterstützt durch die mikroskopische Untersuchung von Längs- und Querschnitten, führt zum Entwurf einer farbigen schematischen Zeichnung, welche einen erstaunlichen Bauplan enthüllt. Wie auch im tierischen Organismus tragen die Faserverläufe erheblich zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften bei.

Die starke Anfärbung mit Rutheniumrot oder Viktoriablau B zeigen an, daß Druckkochung mit Alkali nicht genügt, um die Pektine und andere Kittsubstanzen zu entfernen. Dagegen gelingt dieses mit dem Korte-Aufschluß der I. G. Wie ein Bild im polarisierten Licht zeigt, bleiben die isolierten und hautfrei gewordenen Bastfasern trotzdem zusammenhängend. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Hedvall, J. A., und T. Günther, **Über den Einfluß der Gegenwart von Gasen bei der Darstellung von Eisen (III)-oxyd auf dessen Oberflächenentwicklung und Adsorptionskapazität.** (Ark. Kem. Mineral. Geol. **17**, Nr. 1, 1943.)

Das durch Erhitzen von pulverförmigem Eisen-(III)-ammonsulfat erhaltene Oxyd ist grobkörniger unter einer Atmosphäre von N_2 als unter O_2. Auch wenn man eine Oberflächenverkleinerung in Rechnung setzt, ist die Adsorption von Echtrot H noch geringer als bei dem unter O_2 geglühten. R. E. Lg.

Hedvall, J. A., und S. Nord-Upsala, **Photoadsorptionseffekte im System Pigment—Flüssige Phase.** (Ark. Kem. Mineral. Geol. (A) **17**, Nr. 11, 1943.)

Im Gegensatz zum schwarzen HgS adsorbiert die rote Modifikation im Licht mehr Phenolphthalein oder α-Naphthophthalein. CdS adsorbiert überhaupt erst bei der Belichtung. Wahrscheinlich bestehen Beziehungen zum elektromotorischen Becquerel-Effekt. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A., **Berechnung des Orientierungsgrades von Gelen aus Refraktionsmessungen.** (Helv. chim. Acta **26**, 833, 1943.)

Der eingeführte Begriff des Streuwinkels wird zu den von Hermans und Platzek [Kolloid-Z. **87**, 296; **88**, 68 (1939)] angenommenen Begriffen des mittleren Orientierungswinkels und des Grenzwinkels der Streuung in Beziehung gesetzt, und die abgeleiteten Formeln werden dann auf die Leptonik des Cellophans angewandt, dessen Blätter (Hydratzellulose) keine Ringfasertextur mit auch nur annähernd ebener Streuung, sondern eine räumliche Streuung und eine uneinheitliche Anisotropie zeigen. —r.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Wieland, Th., und H. Fremerey-Heidelberg, **Trennung der neutralen Aminosäuren über die Kupferkomplexe durch Verteilungschromatographie.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **77**, 234, 1944.)

Für die Kupferkomplexe der verschiedenen Aminosäuren ist der Unterschied in der Löslichkeit in phenolgesättigtem Wasser und wassergesättigtem Phenol größer als in Wasser und Alkohol. Der Verteilungsunterschied wird noch größer bei Zugabe einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit wie Chloroform. Diese Flüssigkeiten werden hier zur Entwicklung der Chromatographie benutzt. Zur Füllung der Säule wird wasserhaltiges Kieselsäuregel benutzt. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Ziegenspeck, H., **Zur Frage der lebensgeschichtlichen Entstehung der Sodaböden.** (Biol. Gener. **16**, 225, 1942.)

Durch die Tätigkeit höherer Organismen werden gelartige Säuren abgelagert, die erst nach Absterben der Organismen in die Tiefe geschwemmt werden; ferner werden durch die Wurzeltätigkeit und durch Abbauvorgänge von Pilzen und Bakterien anfänglich wenig dissoziierte, noch kolloide, später in geringerer Menge schwächer dissoziierte Säuren und schließlich hauptsächlich H_2CO_3 gebildet, und bei der Mineralisation N- und S-haltiger organischer Stoffe treten HNO_3 und H_2SO_4 auf. Allen jenen Vorgängen entgegen wirken die Basen des Bodens (Tonadsorbate und Humate), und als Folge der Bodenpufferung treten Salze des Ca und Mg neben Bikarbonat auf. Ein Teil der Salze wird adsorptiv festgelegt, ein anderer fortgeschwemmt, der größte durch die Pflanze organisch umgewandelt und später als Ca-Oxalat, im Guttationswasser oder beim Laubfall dem Boden zugeführt. Von den das Ca-Oxalat über Bikarbonat in Karbonat und CO_2 umwandelnden Bakterien sind die Oxalativori isoliert und in Reinkultur gezüchtet worden. In Gegenden humiden Klimas werden die Salze ausgewaschen, der Boden entkalkt, und nach Aufhören der Pufferung folgen erhöhte Humusbildung, Moorbildung und Podsolierung; im ariden Klima unterbleibt die Bodensäuerung und wird wenig Humus gebildet. Zur Entstehung von Szikböden kommt es durch Anhäufen leichtlöslicher Alkali- und Mg-Salze, Fossilierung des Kalks zu Karbonat, bakteriell geförderte Basenbildung und Erhitzen und Eintrocknen besonders des $NaHCO_3$ bis zur Bildung freier Na_2CO_3, die auf Humate und Tone verquellend wirkt. —r.

VI. Biochemie und Medizin.

Frey-Wyssling, A., und Elsa Häusermann, **Über die Auskleidung der Mesophyllinterzellularen.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **51**, 430, 1941.)

Durch Bestimmung der relativen Benetzungsgröße aus der Formel von Lucas läßt sich für die Wände der Zwischenzellräume von Blättern erschließen, daß sie weder hydrophil wie Pektin oder Proteine, noch stark lipophil wie Wachse sind; ihre Substanz ist polar ähnlich den Molekeln des Amylalkohols und außerdem unlöslich, also wahrscheinlich Kutin. —r.

Fulton, R. W., **Das Verhalten der Virusarten in Pflanzenwurzeln.** (Phytopathology **31**, 575, 1941.)

Nach der Verimpfung auf die Blätter der Tabakpflanze läßt sich das Mosaikvirus oft schon nach 5 Tagen in den Wurzeln nachweisen. Dagegen steigt es nicht umgekehrt von den Wurzeln in die Blätter. Das gilt auch für einige andere Vira und Pflanzen. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, daß hier ein Strom organischer Stoffe vom Stengel durch das äußere Phloem zur Wurzel geht. Bei der Tomatenpflanze kann dagegen das Mosaikvirus das innere Phloem auch zum Aufstieg benutzen. R. E. Lg.

Hahn, L., und G. Hevesy-Kopenhagen, **Die Stärke des Eindringens von Ionen in Erythrozyten.** (Acta physiolog. scand. **3**, 193, 1942.)

Der Gehalt der Erythrozyten an säurelöslichen P-Verbindungen ist viel höher als der des Plasmas. Das gilt, wie Versuche mit radioaktivem P zeigen, nur so lange die Erythrozyten zur Phosphorylierung und Dephosphorylierung fähig sind. In die Erythrozyten des Menschen und Kaninchens dringt radioaktives P gleich rasch ein, in die kernhaltigen Körperchen von Huhn und Frosch viel langsamer. Beim Kaninchen ist das Eindringen bei 0° C nur $^1/_{14}$ dessen bei 37° C. Auch nach Hämolyse erfolgt der P-Austausch, nur viel langsamer als innerhalb der Körperchen. Zufügung von KCN vermindert die Bildung von organischem P in den Körperchen. Radioaktives Cl dringt aus dem Plasma wenigstens 100 mal schneller in die Erythrozyten ein als radioaktiver P. R. E. Lg.

Klinge, F.-Straßburg, **Pathologische Anatomie und Histologie des Rheumatismus.** (Z. Rheumaforschg 6, 1, 1943.)

Besonders beim Frühinfiltrat des Bindegewebes ist viel von Verquellungen, aber auch von Entquellungen die Rede. Die zwischenzellulären und die zellulären Anteile der Gewebe scheinen sich dabei gegensätzlich zu verhalten. Das ungewöhnliche Verhalten der Fibrillen wird zurückzuführen versucht auf eine Verquellung der sie umgebenden Grundsubstanz. „Vielleicht ist diese Verquellung der Ausdruck einer physikalisch-chemischen Zustandsänderung, die Schade als Gelose bezeichnet." — Die Zellen des Bindegewebes sind in dieser Phase noch nicht gewuchert, sondern sie scheinen durch Wasserabgabe zusammengeschrumpft. — Im subakut-chronischen Stadium scheinen Plasma und Kern eingetrocknet, wahrscheinlich durch Wasserabgabe an die dafür quellende Grundsubstanz. Fibrozyten und Histiozyten werden durch die quellende Grundsubstanz mechanisch zusammengedrückt. — In der rheumatischen Narbe verschwinden die fibrinoiden Verquellungsmassen. Die Bindegewebsbündel rücken näher zusammen. R. E. Lg.

Strugger, S.-Hannover, **Der aufsteigende Saftstrom in der Pflanze.** (Naturwiss. **31**, 281, 1943.)

Ein Überblick über die Anschauungen zur Zeit Pfeffers macht die damaligen Schwierigkeiten zur Annahme der Kohäsionstheorie verständlich. O. Renner und seine Schüler haben diese Schwierigkeiten beseitigt. Es zeigte sich, daß die danach beobachteten Jaminschen Ketten aus Wasser und Luftblasen Kunstprodukte sind, die erst bei der Präparation der Pflanzen entstanden.

Die 1865 von Sachs aufgestellte Imbibitionstheorie, wonach die Wanderung nicht im Lumen der Holzteile, sondern in deren Wandungen erfolgt, war viel bestritten worden. Renner wies 1915 ihre Richtigkeit nach für die extrafaszilläre Komponente des Transpirationsstroms. Damit war zu unterscheiden zwischen dem Anstieg kohärenter mikroskopischer Wasserfäden in den Leitbahnen und der osmotischen Umschaltung von den Leitbahnen zum Parenchym. Auf Grund der Untersuchung des Aufstiegs fluoreszierender Farbstoffe durch Strugger ergab sich eine Erweiterung der Kohäsionstheorie: Beim Übergang von der faszikulären zur extrafaszikulären Wasserleitung setzen sich die mikroskopisch dimensionierten Wasserfäden der Gefäße in den Parenchymzellen in einer Unzahl von submikroskopischen kohärenten Wasserfäden fort, welche durch das Membransystem des Parenchyms bis zur transpirierenden Oberfläche kontinuierlich verlaufen. Bei der Umschaltung ändern sich also nur die Dimensionen der Wasserfäden. Das Ziehende ist die Transpiration der Blätter.

Es ist das Verdienst von Renner, „daß die Argumente für die Vitaltheorie des Wasseraufstiegs immer mehr verstummen. Lediglich in Wurzelgeweben erscheint eine Zellschicht, welche sich aktiv in die Wasserbewegung einschaltet." R. E. Lg.

Blank, F., und H. E. Deuel, **Der Einfluß von Heteroauxin auf die Quellung von Membransubstanzen.** (Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **88**, 161 1943.)

Nachdem Ruge an Pektin, Agar, Lichenin usw. durch Heteroauxin eine wesentliche Steigerung des Quellungsvermögens gefunden hatte, stellen Verff. mit Konzentrationen unter $^1/_{1000}$ im Vergleich zu dest. Wasser keinen Unterschied der Quellungsgeschwindigkeit und der Viskosität, bei höheren Konzentrationen des Hormons sogar eine ähnlich durch Essig- und Salzsäure hervorzurufende Verminderung fest. [Dennoch mögen bei Zellstreckungen auch Quellungen beteiligt sein, der Einfluß der Wuchsstoffe aber vielleicht über eine Beeinflussung des Protoplasmas erfolgen.] —r.

Münch, E., **Durchlässigkeit der Siebröhren für Druckströmungen.** (Flora **36**, 223, 1943.)

Unter den mancherlei Zurückweisungen von Einwänden gegen des Verfassers Druckstromtheorie sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß die die Strömungsgeschwindigkeit beeinflussende Viskosität des Siebröhrensaftes (0,02) im Vergleich zu der der im Holz geleiteten Salzlösungen (0,01) nicht so sehr verschieden ist, daß die Strömung in den Siebröhren wesentlich ungünstiger sein könnte. Bei Kiefern wird die Strömungsgeschwindigkeit im Jahresmittel zu 20 cm/h festgestellt. —r.

Pauli, W., und P. Dessauer-Zürich, Budapest, **Zur allgemeinen Chemie der Kolloid—Kolloid-Reaktionen. IX.** (Helv. chim. Acta **25**, 1225, 1943.)

Die verwendeten hydrophilen Proteine (Serum- und Ovalbumin, Glutin) waren höchst gereinigt, ebenso die hydrophoben Sole von Gold, Eisenoxyd, Kongoblau, Nachtblau, Mastix usw. Letztere waren danach streng azidoid, mit H^+ als einzigem Gegenion. Sie geben mit den reinsten Proteinen stets Flockung, im Gegensatz zu den Resultaten von Zsigmondy, die mit ungenügend reinen Kolloiden gewonnen wurden. Die Annahme von Zsigmondy, daß die Paulische Flockung durch die Positivierung der Proteine seitens der H-Ionen der Hydrophoben zustande komme, wird nochmals zurückgewiesen.

Nebeneinander gestellte weiße und schwarze Kreise sollen veranschaulichen, in welchen Arten sich die Teilchen von hydrophilen elektropositiven Solen, z. B. einem Protein (P) und hydrophoben elektronegativen Solen, z. B. Kongoblau (K) bei der Mischung aneinander lagern können. — Dabei sind zunächst die Teilchen als kugelförmig und mit unkomplizierten Ladungen angesehen. Die „nukleare" Lagerung $\overset{K}{K\,P\,K}$ geht mit Einlagerung einer Proteinbrücke in $\overset{K}{K\,P\,K\,P\,K}\;\overset{K}{P\,K}$ über. Aus der „koordinativen" Form $K\,P$ bildet sich $\overset{P\,K}{K\,P}$. Die weitere Vergrößerung der Kolloid—Kolloid-Komplexe erscheint nach der Zeichnung in beiden Fällen auffallend unsymmetrisch. Er kann dann an den schmaleren Brücken leicht wieder auseinander gerissen, dispergiert werden. — Diese sehr vereinfachten Zeichnungen sollen beitragen zum Verständnis der Tatsachen, daß gereinigte Proteine mit reinsten negativen oder positiven Hydrophoben stets flocken, daß es aber bei Gegenwart von Elektrolyten zur Schutzkolloidwirkung kommen kann.

Die mit reinen Kolloiden erfolgende Flockung wird zurückgeführt auf die interionische Reaktion der aufladenden ionogenen Komplexe des Hydrophoben mit den jeweiligen entgegengesetzten Gruppen des Eiweißes. Bestimmend ist der elektrische Feldeffekt des Hydrophoben und der polyvalent zwitterionische Charakter des Proteins. Bei der Reaktion mit dem Hydrophoben verliert der Proteinanteil der Aggregate unter Dissoziationsrückgang seine freie Ladung, seine Hydratation und Stabilität, was Denaturierung bedeutet. — Durch die Anwesenheit von Elektrolyten, z. B. 1×1wertiges Neutralsalz, wird

diese Änderung am Protein verhindert. Damit kommt es erst zur Schutzwirkung durch das Protein, die dann sowohl gegen die Kolloid—Kolloid-Flockung als auch gegen die Elektrolytkoagulation des Hydrophoben gerichtet ist. Dabei ist allerdings das Vorhandensein einer genügenden Menge (10^{-3} Proz.) vorausgesetzt. Bei geringerem Gehalt (10^{-4} Proz.) kommt es dagegen zu einer Sensibilisierung der Elektrolytflockung.

Bei nachträglichem Salzzusatz kann die Flockung von FeO . OH-Sol durch Seralbumin in eine stabile feine Zerteilung zurückgebildet werden, wie sie bei der Schutzwirkung in der Mischung primär entsteht. Bei der Flockung des As_2S_3-Sols durch Seralbumin ist die nachträgliche Rückbildung durch Salzzusatz nur angedeutet. Die zeitliche Reversibilität solcher Kolloid—Kolloid-Flockungen mit Ovalbumin zeigt sich unter den gleichen Verhältnissen. Sonst unterscheidet es sich aber wesentlich vom Seralbumin: Ein hemmender Überschußeffekt auf die Flockung mit steigendem Eiweißgehalt, während beim Ovalbumin auch ein 1000facher Überschuß über den Schwellenwert seiner vollständigen Kolloid—Kolloid-Flokkung keine Hemmung bringt. Ferner zeigen sich bei der Reaktion mit FeO . OH-Sol zwei Flockungszonen mit je einem Flockungsoptimum, die eine bei sehr niedriger, die andere bei höherer Ovalbuminkonzentration. Das ist bedingt durch die größere Neigung des Ovalbumins zu irreversiblen Änderungen und seinem stärkeren azidoiden Charakter. Irreversibel verändertes (denaturiertes) Ovalbumin lagert besonders leicht natives Ovalbumin an. [Das könnte von Bedeutung sein für die Verdoppelungen der Biokolloide. Ref.]

Nach elektrophoretischen Versuchen steigt die Dissoziation der Karboxylgruppen des angelagerten Proteins durch Neutralsalzzugabe. Im ersten Flokkungsabfall des Ovalbumins mit FeO . OH-Sol tritt entsprechend der negativen Ladung des Ovalbumins eine anodische Wanderung der Assoziate ein. Das dreiwertige Lanthannitrat bringt eine positive Aufladung des Proteins.

Im Gegensatz zu den Proteinen tritt bei den Kohlehydratsolen keine sekundäre Anlagerungsreaktion mit den Hydrophoben auf. Bei den Proteinen können ebenso wie bei den höheren Polyosen neutrale Gruppen wie . R . NH_2 für die Reaktion in der ersten Sphäre metallischer Zentralatome zur Verfügung stehen. R. E. Lg.

Östergren, G., **Eine wirksame Chemikalie zur Erzeugung klebriger Chromosomen.** (Hereditas **30**, 213, 1944.)

Äthylenglykol in $^1/_2$mol. und höheren Konzentrationen macht die Chromosomen der Zellen damit behandelten Pflanzenmaterials klebrig. Wie das Reagens beim Füttern etwa von Drosophila wirken wird, bleibt zu prüfen. —r.

Östergren, G., **Colchicinmitose, Chromosomenkontraktion, Narkose und Proteinkettenfaltung.** (Hereditas **30**, 429, 1944.)

Mit dem morphologischen Effekt der Colchicineinwirkung eng verknüpft sind weitere „narkotische" Wirkungen, darunter die chemisch hervorgerufene Kontraktion der Chromosomen, die eigentliche Narkose, die Kampferreaktion der Hefe und viele Fälle von Vergiftungen durch organische Substanzen. Sie alle werden auf Beziehungen zur Wasserlöslichkeit zurückgeführt und sollen vom physikalischen Verhalten der organischen Substanzen mehr als von ihrer chemischen Konstitution abhängig sein. In Anlehnung an die Meyer-Overtonsche Lipoidlöslichkeitstheorie wird angenommen, daß sich die wirksamen Stoffe mit den lipophilen Seitenketten der Polypeptide verbinden und so deren Faltungsgrad verändern, so daß faserartige Proteine einen mehr oder minder korpuskularen Aufbau annehmen (daher Auflösung der mitotischen Spindel; direkt nachweisbar die Kontraktion der Chromosomen). Aber wenn auch diese Auffassung ebenso wie die zunehmende Wirksamkeit von β- gegenüber α-Naphthalenderivaten durch manche Beispiele belegt werden können, betrachtet Verf. seine Deutung doch keineswegs als endgültige Lösung des Narkosemechanismus. —r.

Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann-Zürich, **Reaktionsmechanismus der Blutkörperchensenkung und Plasmamodell.** (Schweiz. med. Wschr. **74**, 185, 1944.)

Modellversuche, wie sie in Klin. Wschr. **1943**, 587, beschrieben waren. Nur ist das Fibrin ersetzt durch das ebenfalls fadenförmige pflanzliche Pektin. Den Globulinersatz leistet wie früher das kugelförmige Glykogen. Durch Vergleich dieser modellmäßig erzeugten Senkungen mit dem pathologischen Senkungsablauf bei einer Polyarthritis und einer Koronarsklerose zeigt sich die Berechtigung des Ersatzes der Proteinwirkung auf die Erythrozyten durch die entsprechend dosierten Polysaccharide Pektin und Glykogen. Daraus ergibt sich der unspezifische Charakter der Senkungsbeschleunigung. [Die Gestalt scheint wichtiger als das Chemische.]

Eine ausschließlich auf die Globuline beschränkte Zunahme der Plasma-Proteine ergibt nur eine mäßig erhöhte Senkungsreaktion. Modellmäßig läßt sich das durch Glykogen-Zusatz zum Normalplasma reproduzieren. Dagegen wird die Senkung sehr beschleunigt durch einen Pektin-Zusatz.

Die Vermehrung der grobdispersen Phasen im Fibrinogen- und Globulinbereich geht immer auf Kosten der Albuminoide. Da diese einen stabilisierenden Einfluß ausüben und damit einer erhöhten Senkungsbeschleunigung entgegenwirken, bedeutet ihre Abnahme an sich schon einen senkungserhöhenden Faktor. R. E. Lg.

Gemsch, N., **Vergleichende Untersuchungen über Membranfärbungen und Membranfarbstoffe in den Gattungen Gloeocapsa Kuetz. und Scytonema Ag.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **53**, 121, 1943.)

Die rote und die blaue Färbung zweier Gloeocapsa-Arten hängen, wie absorptions-spektroskopische Bestimmungen zeigen, allein vom Substrat ab; der Farbstoff erweist sich als C_H-Indikator mit Umschlagsintervall zwischen p_H 5,8 und 7,8. Andere Farbstoffe gewisser Blaualgenpaare werden absorptionsspektroskopisch mit ähnlichem Ergebnis untersucht. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Damköhler, G., **Schalldispersion in schnell reagierenden Systemen.** (Naturwiss. **31**, 305, 1943.)

Bei der Anwendung des Kundtschen Verfahrens muß berücksichtigt werden, daß der Staub mit dem Gas in einen irreversiblen Impuls-, Wärme- oder sogar Stoffaustausch treten kann. Nach O. Brandt (1937) folgen Schwebeteilchen oberhalb einer gewissen Schallfrequenz nicht mehr der Gasbewegung. Sie erzeugen dann infolge Reibung Schalldispersion. Nach H. Pfriem (1941) treten Schwebeteilchen mit dem schwingenden Gas nicht allein in Wärmeaustausch, sondern auch in Stoffaustausch und damit Dispersion. Wassertröpfchen führen zu der starken Absorptior des Donners in Wolken. R. E. Lg.

e) Färberei.

Nitschke, G., **Verbesserung der Waschechtheit substantiver und saurer Färbungen durch wasserabstoßende Ausrüstung.** (Zellwolle, Kunstseide **2**, 17, 1944.)

Paraffinemulsionen mit einem Emulgator und Al-Salzen (Ramasit, Imprägnol usw.) haben die Zweibadverfahren ersetzt. Die wasserabstoßende Wirkung war jedoch nicht mit einer erhöhten Waschfähigkeit (Seife) verbunden. Diese wurde erreicht, als die Aluminiumsalze z. B. durch seltene Erden ersetzt wurden, die besser an der Zellulosefaser haften (Peristole, Netumid usw.). Die Luftdurchlässigkeit wird dadurch nicht nur vermindert, sondern kann um 10 Prozent erhöht sein. Das Haften von Schmutz wird vermindert. Obgleich die Widerstandsfähigkeit von weniger naßechten Färbungen erhöht wird, gilt dieses nicht für das Verhalten gegenüber Seife.

[Aus dem Reziproken dieser Angaben wird der Kolloidchemiker, der sich mit der Reinigung der Textilien beschäftigt, manches entnehmen können.]

R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Hermans, P. H., **Die Analogie zwischen dem Deformationsmechanismus der Zellulose und des Kautschuks.** (J. physic. Chem. **25**, 827, 1941.)

An Hand von 37 Literaturstellen werden die Ähnlichkeiten im physikalischen Verhalten von Hydratzellulose und Kautschuk diskutiert. So ist auch Zellulose um 600 Proz. dehnbar, wobei ihre schlechte Rückfederung auf die stärkere Kettengliederverknüpfung zurückzuführen ist. Auch ist die Kristallstruktur scharf getrockneter pulverisierter Zellulose gleich der eines vor dem Pulvern kristallisierten Kautschuks. Zum Schluß wird der Einfluß geringer Wassermengen auf die Dehnbarkeit und die sich hieraus ergebenden Folgerungen für das Verspinnen besprochen.

H.-J. Orthmann.

Field, J. E., **Ermittlung des Anteils des kristallischen zum amorphen Kautschuk durch Röntgenaufnahmen.** (J. appl. Physics **12**, 23, 1941.)

Durch Ausmessen der Röntgeninterferenzen kann man den kristallinen Anteil im Kautschuk quantitativ bestimmen. Bei gedehntem vulkanisiertem Kautschuk ist die Größe des kristallisierten Anteils vom Beschleuniger, der Vulkanisationstemperatur und der Zeit abhängig. Das mit dem Dehnungsgrad zunehmende Kriechvermögen beginnt, wie die Aufnahmen zeigen, mit dem Augenblick der einsetzenden Kristallisation abzunehmen. Die hohe Elastizität stark gedehnten Kautschuks ist also sowohl auf die Vernetzung, als auch auf das Einspringen der Molekeln in kristalline Bereiche größerer Festigkeit zurückzuführen. H.-J. Orthmann.

Street, N. J., und J. H. Dillon, **Die physikalischen Eigenschaften von Kunstkautschuk.** (J. appl. Physics **12**, 45, 1941.)

Eine Natur- und Kunstkautschukmischung wurde hergestellt und ihre Festigkeit, Dehnbarkeit, Steifheit, Hystereseverlust, Wärmeleitfähigkeit und Quellbarkeit gemessen. Diese Ergebnisse sind in Tabellenform zusammengestellt und mit den bekannten Werten anderer Hochpolymerer verglichen. Auf Grund dieser Werte werden 3 Kunststoffe ausgewählt, die als Kautschukersatz für die Reifenherstellung geeignet scheinen. H.-J. Orthmann.

Wood, L. A., **Die optischen Eigenschaften des Kautschuks.** (J. appl. Physics **12**, 119, 1941.)

An Hand von 50 Literaturstellen werden die optischen Eigenschaften des Kautschuks besprochen und vor allem die Absorption, Streuung, Doppelbrechung und Lichtbrechung behandelt. Vom Verfasser wurde die Durchlässigkeit von gewalztem Crepe und einer Kautschukmischung im Bereich von 400 bis 750 mμ neu gemessen. Die Diagramme zeigen die Durchlässigkeit von Proben verschiedener Dicke als Funktion der Wellenlänge, den Einfluß der Streuung auf die Durchlässigkeit und die Abhängigkeit des Brechungsindex bei 25° C von der Wellenlänge.

H.-J. Orthmann.

van Delfsen, J. W., **Der Einfluß des Rührens auf das Kremen von Latex.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 315, 1941.)

Mittels eines Hamilton-Beech-Mischers wird die Stabilität von frischem, konzentriertem und mit Ammoniak versetztem Latex bestimmt. Ammoniakalischer Latex wird durch längeres Lagern stabiler, was auf die Bildung von Seifen zurückzuführen ist. Es wird weiterhin gezeigt, wie sich frischer Latex ohne Chemikalienzusatz koagulieren läßt. Unter gleichen Verhältnissen tritt bei ammoniakalischem Latex zunächst eine Mikroflockung ein, die sich durch längeres Stehen vergröbert und einen geringeren azetonlöslichen Anteil enthält als ein durch Salz ausgeflockter Kautschuk. Gibt man vor Beginn des Rührens Seife hinzu, so tritt eine Koagulation ein, und die Fähigkeit zur Krembildung ist demgemäß bedeutend erhöht.

H.-J. Orthmaun.

Pickett, F. N., **Destillationserzeugnisse aus Abfallkautschuk.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 376, 1941.)

Das durch Cracken in Retorten von 560° C erhaltene schwere Öl bildet nach Reinigung mit schwefliger Säure und Zinkchlorid ein geruchloses Öl, das im Bereich von 70—400° C gleichmäßig übergeht, so daß es nicht durch Destillation zu trennen ist. Gleich Petroleum kann man es in ein Leicht-, Mittel- und Schweröl trennen, dessen letzte Fraktionen einen guten Kautschukweichmacher darstellt, während das Leichtöl, ein mildes, die Haut nicht angreifendes Lösungsmittel darstellt. Versuche in dem Öl Toluol, Xylol oder Phenol zu entdecken blieben ohne Erfolg.

H.-J. Orthmann.

Longman, S., **Vistanex Polybuten-Kautschukmischungen.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 386, 1941.)

Polybuten ist ein gesättigter polymerer Kohlenwasserstoff und hat daher eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber Ozon, Säuren und Alkali. Bei Mischungen mit Kautschuk teilen sich diese Eigenschaften ihm mit, und zwar ist das Verhältnis: Kautschukelastizität zur Alterungsbeständigkeit gerade dann am besten, wenn die Kautschukmolekeln ganz von Vistanexmolekeln umhüllt sind. Es wird daran anschließend ausführlich beschrieben, wieviel Füllstoff und Beschleuniger diesen Mischungen am zweckmäßigsten zuzusetzen sind, um die für den jeweiligen Anwendungszweck beste Gebrauchsgüte zu erzielen.

H.-J. Orthmann.

Kimmich, E. G., **Das Verhalten des Kautschuks unter Druck.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 407, 1941.)

Bei der Steifheitsprüfung von Kautschuk muß unter allen Umständen berücksichtigt werden, in welcher Weise das Prüfgut an der Auflagefläche haftet, denn die Werte sind ganz verschieden, je nachdem ob der Kautschuk aufvulkanisiert oder die Platten mit Paraffinöl eingerieben sind. Auch ist die Stempelform von Bedeutung. Aus diesem Grunde werden die Formfaktoren für Kuben, Platten und Zylinder bestimmt. Die Beachtung dieser Punkte erklärt die Diskrepanz früherer Messungen, bei denen diesen Punkten noch keine Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. H.-J. Orthmann.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Fresen, O.-Düsseldorf, **Weitere Untersuchungen zum Lymphgefäßsystem der menschlichen Niere, zugleich ein Beitrag zum Wesen der Amyloidnephrose.** (Beitr. pathol. Anat. **108**, 452, 1943.)

Der paravasalen Stoffbewegung, d. h. derjenigen außerhalb der Blutgefäße in den Geweben, wird im Vergleich zum Blutkreislauf noch so viel weniger Beachtung geschenkt, daß auch der biologisch eingestellte Kolloidchemiker weitere Untersuchungen über die noch vielfach umstrittenen feineren Lymphbahnen begrüßen sollte. Denn durch sie könnten auch kolloide Lösungen bis an die Zellen gelangen, denen die Diffusionsfähigkeit im wirklich geschlossenen gallertigen Medium fehlen würde. Fresen findet bei einem Fall von Amyloidnephrose blutleere weitverzweigte Spalten und Maschen, die er als das Lymphkapillarsystem der menschlichen Niere anspricht. Eingelagert sind in sie Kristalle, die einen Eiweiß- und Lipoidanteil haben. Seine Angabe, daß die Kristalle die zarten Wände auseinanderdrängen, „könnte zunächst zu der Frage" drängen, ob die Räume auch schon vor der interstitiellen Einlagerung bestanden haben. Das wäre der gleiche Einwand, der gegen die verschiedenen Verfahren zum Nachweis von Gewebsspalten durch Gasentwicklung gemacht worden ist. Auch gegen die Ausmessung der kapillaren Räume in Zellulosefasern, welche Frey-Wyssling durch Einlagerung von naszierendem Silber versuchte, konnte man ein solches Bedenken äußern. Jedoch spricht die Angabe von Fresen, daß man in seinem Fall immer wieder auf einwandfreie Endothelauskleidungen stößt, für die Präexistenz von ursprünglich feinen Gängen.

Die Abhandlung ist außerdem wichtig durch die Erörterung der in den Harnkanälchen rückresorbierbaren Stoffe. Bei den Neutralfetten und Lipoiden handelt es sich wahrscheinlich nicht (immer) um ein einfaches Durchtreten durch die Epithelien der Harnkanälchen. Diese Stoffe werden auch in der Niere fermentativen Einflüssen unterliegen. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Luminiszenz des Primulins in der histologischen Technik.** (Z. wiss. Mikroskopie mikrosp. Techn. **59**, 165, 1943.)

Den Herstellern der Primuline war bekannt, daß sie aus einem Gemisch verschieden hoch polymerisierter Anteile bestehen. Das zeigt sich bei dem Tropfenverfahren dadurch, daß Anteile des im Ultraviolett fluoreszierenden Farbstoffs sich in verschiedenen Höhen des ungeleimten Papiers anreichern. Es treten 3 oder mehr leuchtende Flecken auf, die durch nichtleuchtende Zwischenräume getrennt sind. Es handelt sich also nicht um einen allmählichen Übergang vom niedriger zum höher Polymerisierten, sondern um ein Gemisch von sprungweise wechselnden Polymerisationsgraden. Was beim ersten Aufstieg am weitesten gewandert war, tut dieses auch bei der Kreuzanalyse (d. h. einem nachträglichen kapillaren Wasseraufstieg senkrecht zum ersten Aufstieg). — Es kommt hier also zu einer Art periodischer Sonderung, die nicht in einer Reaktion des Farbstoffs mit dem Medium Papier begründet ist, sondern in den sprunghaften Dispersitätsgraden des Farbstoffs. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Sager, Th. P., **Die Wasserstoffdurchlässigkeit elastischer Kunststoffe.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 444, 1941.)

Bei 25° C haben 0,025—0,06 cm dicke Filme folgender Kunststoffe eine Wasserstoffdurchlässigkeit in Liter/(qcm Min.):

Kautschuk	22,8	Vistanex	2,6
Perbunan	14,4	Thiokol DX	1,9
Neopren G	5,4	Pliofilm	0,4

Die Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit im Bereich von 1—42° C ist eine Exponentialfunktion, die logarithmisch aufgetragen eine gerade Linie ergibt. Die von einem Mol Wasserstoff zur Durchdringung der Filme aufzuwendende Aktivierungsenergie beträgt 6,800—9,500 cal/Mol. H.-J. Orthmann.

Mark, H., **Einige Anwendungen der Kinetik auf das Verhalten langkettiger Molekeln.** (J. appl. Physics **12**, 41, 1941.)

Die Erscheinung, daß Polymere jenseits einer gewissen Kettenlänge einem gemeinsamen Schmelzpunkt zustreben, wird mit Hilfe thermodynamischer Begriffe, wie der Entropie und des Wärmeinhaltes, erklärt. Das Quellen wird in gleicher Weise behandelt und erläutert, warum sich die im Viskosimeter gemessenen Teilchendurchmesser von denen mit Hilfe der Ultrazentrifuge erhaltenen unterscheiden. Während in der Zentrifuge nur statische Kräfte wirken, treten beim Durchlauf durch das Viskosimeter Scherungskräfte auf, die, wie die Berechnung zeigt, eine Molekeldeformation um rund 20 Proz. zustande bringen kann. H.-J. Orthmann.

Fouts, O. R., **DK- und Verlustwinkel von Koreosal bei Radiofrequenzen.** (J. appl. Physics **12**, 21, 1942.)

Bei 25° C wurde mit einer Frequenz von 100 bis 2400 Kilohertz die DK von Koreosal (Polyvinylchlorid mit Trikresylphosphat) in einem einfachen Meßkondensator bestimmt. Sie schwankt zwischen 3,5 und 6 und erreicht ihr Minimum, wenn bei einer Mischung auf 100 Teile Substanz 20 Teile Weichmacher kommen. Der Verlustwinkel ändert sich im gleichen Gebiet von 0,17 auf 0,01 und weist beim gleichen Mischungsverhältnis ebenfalls ein Minimum auf. H.-J. Orthmann.

Nowak, P., und W. Esch-Berlin, **Prüfverfahren für Kunststoffrohstoffe und -Fertigerzeugnisse. Stand der Arbeiten im Unterausschuß C 1 der VDCh-Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe.** (Kunststoffe **33**, 80, 1943.)

Zur Bestimmung der Scheuerfestigkeit von Polyvinylchloridkabelüberzügen, werden die zu untersuchenden Kabelenden über eine aus 15 3 mm ⌀ Stäben bestehende Trommel von 15 cm Durchmesser gespannt, die mit 60 Umdrehungen pro Minute läuft. Ist ein Kabel durchgescheuert, so ertönt ein Summer und die Trommel bleibt stehen. Da die ganze Anlage in einen Isolierschrank eingebaut ist, kann das Verhalten bei den verschiedensten Temperaturen untersucht werden. Ferner werden in einer Tabelle für 20 technisch gebrauchte Weichmacher die Werte für das Aussehen (nach der Jodfarbenskala), den Brechungsindex, die Dichte, die Viskosität, die Neutralisationszahl und die Verseifungszahl zusammengestellt. Zum Schluß wird noch kurz ein Laboratoriumsvulkanisationsgerät beschrieben, das zur Herstellung von Butadienmischpolymerisaten dienen soll. Es besteht aus einem konstantgehaltenem Ölbad, in das seitlich Taschen eingearbeitet sind, in die die Platten mit der zu vulkanisierenden Probe eingeschoben werden können. Die Platten weisen die Abmessungen 150 · 150 · 1 mm auf. Die Bunatestmischung, deren Zusammensetzung angegeben ist, weist folgende Festigkeitseigenschaften auf: 75 kg/qcm für Buna S und 55 kg/qcm für Buna SR. H.-J. Orthmann.

Wagner-Jauregg, Th., und Th. Lennartz-Frankfurt a. M., **Die Polymerisation des Isoprens durch Bleicherden. Darstellung eines aliphatischen Diisoprens.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 1161, 1943.)

Die von W. Lebedew (1925) festgestellte Polymerisation des Isoprens durch Florida-Bleicherde ist auch bei Frankonit, Fullererde, Bentonit, Kaolin und standardisiertem Aluminiumoxyd vorhanden, am stärksten bei Clarit-Standard. Dieses in der Ölraffination verwendete saure Aluminiumsilikat zeigt beim Zusammenbringen mit dem Isopren besonders starke Wärmetönung. Da die natürlichen Harze strukturell wahrscheinlich auf Isopreneinheiten zurückzuführen sind, kommt diesem Kohlenwasserstoff wohl eine bisher nur unvollständig ausgenutzte Grundlage für die Darstellung von Ersatzstoffen der Harz- und Lackindustrie zu. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Einführung in die qualitative chemische Analyse. Von Prof. Dr. R. Fresenius und Dr. A. Gehring. Unter Mitarbeit von O. Fuchs und M. Vulpius. 2., verbesserte Auflage. Gr.-8°. VIII, 215 Seiten. (Braunschweig 1943, Fr. Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 8.—, geb. RM 11.—.

Nachdem das in seiner 1. Auflage in dieser Zeitschrift ausführlicher besprochene Unterrichtsbuch schon anderthalb Jahr später eine Neuausgabe nötig machte und an seinem raschen Absatz eine willkommene Aufnahme seitens der Fachwelt erkennen ließ, konnten sich die Verfasser auf verhältnismäßig wenige Abänderungen und Ergänzungen beschränken. Während sich die ursprüngliche Fassung vornehmlich auf dem qualitativen Analysengang von C. R. Fresenius aufbaute und anderweitige Trennungssysteme, so das von W. Fischer und Mitarbeitern, nur anhangweise berücksichtigte, was auch Ref. seinerzeit als weniger glücklich bezeichnete, wurden diese nunmehr sinngerecht und überdies in viel reicherer Auswahl in den Haupttext eingefügt, wobei vor allem die von W. Lohrer durchgeführte Ausgestaltung der Ammonsulfidgruppen-Trennung aus der Freiburger Schule eine ausführliche Wiedergabe erfuhr. Im Zusammenhang hiermit sind auch weitere, bisher beiseite gebliebene „seltenere" Elemente in den Leitfaden aufgenommen worden.

Durch die genannten und durch noch manche andere Ergänzungen hat das kleine Werk aus dem altangesehenen Wiesbadener Laboratorium noch wesentlich gewonnen und wird sich weitere Freunde erwerben. H. Menzel (Dresden).

Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Von Prof. Dr. A. Beythien. 4., verbesserte Auflage. XXII, 624 Seiten, mit 15 Abbildungen. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 40.—.

Die dritte Auflage des vorliegenden Laboratoriumsbuches hatte einen überraschend schnellen Absatz; bereits nach wenigen Monaten war sie vergriffen. Nach kurzer Zeit erscheint nunmehr die vierte Auflage, ein Beweis dafür, daß der „Beythien" in den lebensmittelchemischen Laboratorien seinen bevorzugten Platz nicht nur behauptet, sondern noch gefestigt hat. Aus zeitlichen Gründen konnte der Verfasser nur verhältnismäßig wenige Änderungen vornehmen; in ihren Grundzügen ist die Neuauflage unverändert geblieben. Einige belanglose irrige Angaben wurden richtiggestellt, inzwischen erschienene gesetzliche Verordnungen berücksichtigt und gewisse veraltete Untersuchungsverfahren durch genauere oder vereinfachte modernere Arbeitsweisen ersetzt.

Ganz gleich, wo man das bewunderungswürdig vielseitige Werk aufschlägt, ist es interessant, in hohem Maße zuverlässig und voll von chemischen und technischen Erkenntnissen. Das gilt in hervorragender Weise auch für den Kolloidchemiker, dessen besonderes Interesse eine größere Zahl der beschriebenen Untersuchungsverfahren finden wird.

Das uneingeschränkte Lob, das den früheren Auflagen gezollt werden konnte, ist auch der vorliegenden 4. Auflage zu spenden. Sie stellt ein Laboratoriumsbuch dar, das ein wirklicher Berater für Laboratorium und Betrieb ist und zum Rüstzeug eines jeden gehört, der mit Lebensmitteln zu tun hat. R. Dietzel (Erlangen).

Geophysik. Von Julius Bartels. (Studienführer. Schriftenreihe zur Einführung in das gesamte wissenschaftliche Studium, im Auftrag des Reichsstudentenführers Gauleiter und Reichsstatthalter Dr. Scheel, herausgegeben von Dr. Fritz Kubach. Gruppe III: Naturwissenschaft und Mathematik, Band 7.) VII, 197 Seiten, mit 55 Abbildungen. (Heidelberg 1944, Carl Winter, Universitätsverlag.) Ohne Preisangabe.

Die Reichsstudentenführung gibt zur Einführung in das gesamte wissenschaftliche Studium Studienführer heraus. Der vorliegende Band behandelt das Fachgebiet der Geophysik. Obwohl die Zahl der eigentlichen Fachgeophysiker (einschließlich Meteorologen und Ozeanographen) im Verhältnis zu dem Nachwuchsbedarf anderer naturwissenschaftlicher Fächer gering ist, so gibt es doch nur wenig naturwissenschaftliche Fachgebiete, die zu den Ergebnissen und Arbeitsverfahren der Geophysik keine Beziehungen haben.

Der Verfasser streift in gegenwartsnaher Darstellung und unter Heranführung auch an neuzeitliche Forschungsergebnisse alle physikalischen Gebiete unseres Erdkörpers. Über den Zweck als Studienführer hinaus kann man diese Schrift auch für den naturwissenschaftlich Interessierten als Einführung in die Aufgaben und Fragen der Geophysik empfehlen.

Inhalt (Das Fachgebiet der Geophysik, Beispiele aus der geophysikalischen Forschung, Studium und Beruf der Geophysik, Einführung in das Schrifttum der Geophysik), Darstellung, Ausstattung und handlicher Umfang erfüllen den Zweck als Studienführer. Darüber hinaus zeugt diese Schrift von der vorbildlichen Betreuungsarbeit der Reichsstudentenführung. O. Meißer (Freiberg/Sa.).

2. Berichtigung

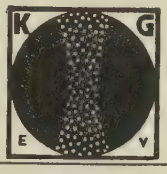
zur Arbeit „Zur Entwicklung der Übermikroskopie und über ihre Beziehungen zur Kolloidforschung" von E. Ruska in Kolloid-Z. **107**, 1 (1944).

In der Gleichung für $\frac{l}{d}$, auf Seite 7, beträgt der Zahlenfaktor 0,0484, also nicht 0,484, wie in der 1. Berichtigung in Kolloid-Z. **107**, 222 (1944) angegeben.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31



Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Geh. Reg.-Rat Prof. D. phil., Dr. Dr. h. c. Max Planck gehörte am 11. Juni 50 Jahre als ordentliches Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften an.

Prof. Dr.-Ing. M. Paschke, Rektor der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld und Direktor des Instituts für Eisenhütten-, Gießerei- und Emaillierwesen, wurde beauftragt, neben seiner Tätigkeit an der Bergakademie Clausthal-Zellerfeld, vertretungsweise die Leitung des Eisenhütten-Instituts der Technischen Hochschule Berlin zu übernehmen.

Dozent Dr. phil. habil. Hugo Strunz wurde zum Kustos am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Berlin ernannt.

Breslau. Der em. o. Prof. für chemische Technologie Dr. Bernhard Neumann, Darmstadt, früher Technische Hochschule Breslau, beging am 19. Juni sein 50jähriges Doktor-Jubiläum.

Budapest. Die Kolloidchemische und chemisch-technologische Abteilung wurde vom Institut für allgemeine Chemie der Universität Budapest getrennt und als selbständiges Institut unter der Leitung von Prof. Dr. A. Buzágh, dem langjährigen Mitarbeiter und nunmehr auch Mitglied des „Beirates" der Kolloid-Zeitschrift, neu errichtet. Die Bezeichnung des neuen Instituts lautet: Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie.

Clausthal-Zellerfeld. Dr. phil. Martin Linhardt wurde zum o. Prof. für Chemie und zum Direktor des Chemischen Instituts an der Bergakademie ernannt.

Darmstadt. Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Albrecht Schmidt vollendete am 3. Juli sein 80. Lebensjahr.

Frankfurt a. M. Dr. Richard Nacken, o. ö. Prof. für Mineralogie, Petrographie und Kristallographie

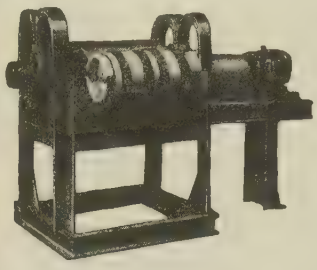
! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

und Direktor des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Frankfurt a. M., vollendete am 4. Mai 1944 sein 60. Lebensjahr.

Gießen. Prof. Dr. E. Küster, Direktor des Botanischen Instituts der Universität Gießen, erhielt aus Anlaß der Vollendung seines 70. Lebensjahres die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft.

Kiel. Dr. rer. nat. Ernst Voss wurde zum wissenschaftlichen Assisten beim Institut für physikalische Chemie ernannt.

6-Ltr.-Schwingmühle



DRP. und Ausl.Pat.

Noch feiner mahlen! – Bis 1/1000 mm

Viele Mahlgüter werden veredelt, wenn man sie noch feiner mahlt als bisher, wodurch auch die Endprodukte gewinnen. Bis 1/1000 mm (also in nicht mehr fühlbare Feinheiten) zerkleinert die Schwingmühle „Vibratom" mineralische Rohstoffe und chemische Erzeugnisse. Eine Umwälzung auf dem Gebiete der Feinstzerkleinerung. Von vielen Betrieben eingesetzt zur Gütesteigerung ihrer Erzeugnisse

Aufklärende Druckschriften durch die

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR

Soeben erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE
unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER,** Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die wissenschaftlichen Grundlagen eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie

mit Beiträgen von
K. Hinsberg, Berlin, **J. Klinke,** Ludwigshafen a. Rh., **Wilh. Rodewald,** Berlin, und **W. Trappe,** Berlin

Herausgegeben von
Prof. Dr. **K. Hinsberg,** Chem. Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Berlin

(Wissenschaftlicher Forschungsbericht Band 57)

XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis RM 30.—, geb. RM 32.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Postverlagsort Dresden

BAND 108 AUGUST/SEPTEMBER 1944 HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

A. v. BUZÁGH BUDAPEST · **L. EBERT** WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

ORGANISCHE U. ANORGANISCHE FASERN

unter besonderer Leitung von Prof. Dr. H. Erbring

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, II. und III.

Schulz, G. V., Bemerkungen zur Arbeit von Wo. Ostwald: „Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen kolloider Stoffe.“

Fuchshuber, H., Anorganische „Tierformen“.

Hoppe, W., Röntgenuntersuchungen zur Struktur der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisocyaninreihe

Hoppe, W., Beziehungen zwischen Struktur und Lichtabsorption der reversiblen Polymerisate aus der Pseudoisocyaninreihe.

Hüttig, G. F., und O. Cada, Über die thermische Zersetzung von Alkoholdämpfen, welche von Aluminiumoxydhydraten verschiedener Vorbehandlung katalysiert werden. — Ein Beitrag zu dem „Weichensteller-Effekt“.

Liesegang, R. E., Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin.

Liesegang, R. E., Kobaltchromat-Bänderung.

Waeser, B., Die Patentlage auf dem Metallpulvergebiet.

Meyer, K. A. G., Einige Bemerkungen zur Viskosität von aerokolloiden Systemen und des Überganges zu den Pulverdispersoiden.

Pohlmann, R., und C. Wolpers, Über das Verhalten histologischer Suspensionen im Ultraschallfeld.

Kubelka, P., und R. Prokscha, Einige Beobachtungen über die Unterkühlung von Wasser in Kieselsäuregel.

Kubelka, P., und R. Prokscha, Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Kristallen.

Procopiu, St., Die longitudinale Depolarisation des Lichtes durch kristalline Flüssigkeiten und durch die weichen Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur.

Procopiu, St., Longitudinale Depolarisation durch eine Stärke-Suspension.

Hermans, P. H., und D. Vermass, Über die Eindringungsgeschwindigkeit von Wasser und Glyzerin in Zellulosefäden, XVII.

Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermass, Über Dichte und Lichtbrechungsvermögen von Zellulosefasern, XVIII.

Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermass, Studium im System Zellulose—Wasser, III.

Brill, R., Über die zwischenmolekulare Bindung bei Polyamiden.

Dobrowsky, A., Über die Diffusion der durch Elektrolyse entstandenen Massen, IV.

Skaupy, F., Die Frühzeit der Metallkeramik (Pulvermetallurgie).

Peterlin, A., M. Samec und S. Detoni, Versuche zum Nachweis der Strömungsdoppelbrechung von Stärkesubstanzen. (Studien über Pflanzenkolloide.)

Breitenbach, J. W., Zur Kenntnis der Polymerisation des Styrols im emulgierten Zustand.

v. Eichborn, J.-L., Zum gegenseitigen Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe, II.

Schwab, G.-M., und E. Schwab, Gibt es gekoppelte Gas-Festkörper-Katalysen?

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern, sowie von den Herren des „Beirates“ unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. A. v. Buzágh, Budapest (Ungarn), Eszterházystr. 11; Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-v.-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
08. Band | August/September 1944 | Heft 2/3

Zur Einführung.

Als vor etwa einem Jahr Wo. Ostwald das Sonderheft „Pulverdispersoide" herausgab, war er sich der Bedeutung dieses Schrittes sehr wohl bewußt. Indessen wurden die Erwartungen, die er daran knüpfte, weit übertroffen durch den starken Widerhall, den der Inhalt des Heftes besonders bei den engeren Fachgenossen fand. Aber auch Vertreter anderer Gebiete mögen das Erscheinen eines Spezialheftes begrüßt haben; denn in der Folgezeit ist vielfach angeregt worden, ganze Hefte weiteren kolloidchemischen und kolloidphysikalischen Themen zu widmen. Ihr Zweck soll sein, über größere und besonders interessierende Teilgebiete der Kolloidchemie und Kolloidphysik zusammenfassend so zu berichten, daß sowohl deren derzeitiger wissenschaftlicher Stand als auch die vorhandenen Probleme deutlich hervortreten und beleuchtet werden.

Das vorliegende Sonderheft

„Organische und anorganische Fasern"

geht auf eine Anregung von H. Freytag (Frankfurt/Main) zurück. In Anbetracht der Bedeutung aller mit Aufbau und Eigenschaften von Fäden zusammenhängenden Fragen sowohl in wissenschaftlicher als auch in praktischer Hinsicht und im Hinblick auf den Umstand, daß Probleme, die unser heutiges Thema betreffen, in vielen Zeitschriften verstreut erscheinen und es daher wünschenswert ist, in Form größerer Arbeiten namhafter Vertreter des Gebietes eine geschlossene Darstellung zu bieten, haben wir den dankenswerten Vorschlag von H. Freytag sehr gerne aufgegriffen

Im Zuge der Vorbereitung für das vorliegende Heft erhielten wir so zahlreiche Manuskripte, daß es erforderlich wurde, dieses Sonderheft als Doppelheft erscheinen zu lassen, eine Maßnahme, die sich auf Grund der bisherigen Einsparungen verwirklichen ließ. Infolge starker Inanspruchnahme ist es einigen Mitarbeitern nicht möglich gewesen, ihre Arbeiten so rechtzeitig einzusenden, daß sie noch in diesem Heft Aufnahme finden konnten. Sie erscheinen daher mit besonderem Vermerk in den folgenden Heften. Allen Autoren, die einen Beitrag zur Verfügung stellten, sei an dieser Stelle gedankt.

Das Heft enthält vorwiegend Arbeiten auf dem Zellulosegebiet. Das muß als selbstverständliche Folge der immer noch überragenden Bedeutung aller Fasern aus Zellulose und der daher starken Beschäftigung von Forschern und Praktikern mit dieser Materie angesehen werden.

H. Erbring — *München*
F. H. Müller — *Leipzig*
W. Scheele — *Wuppertal/Hannover*

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Die Assoziationstypen bei Hochpolymeren und ihre Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften.

Von F. Horst Müller (Leipzig). (Eingegangen am 15. Juli 1944)

Einleitung.

Betrachten wir das Verhalten makromolekularer Stoffe, so fällt das Vielgestaltige und Unterschiedliche an ihren Eigenschaften auf. Selbst bei Beschränkung auf solche Substanzen, die aus Fadenmolekülen bestehen, findet man die extremsten Eigenschaften: Der eine ist ein festes sprödes Harz. Der andere zeigt Kautschukelastizität, er läßt sich also auf ein Vielfaches seiner Ausgangslänge elastisch reversibel dehnen. Der dritte Stoff ist biegsam und mechanisch zäh, zeigt röntgenographisch teilweise kristalline Struktur, reißt jedoch nach relativ geringer Dehnung mit ziemlich großer Zugspannung (Bruchlast). Dieses unterschiedliche Verhalten kann also nicht auf der Tatsache allein beruhen, daß die Substanzen aus Kettenmolekülen aufgebaut sind. Es fragt sich damit, auf welche weitere Ursachen diese Unterschiede zurückgeführt werden können. Im folgenden soll gezeigt werden, wie durch Einbeziehung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in die Betrachtungen, allgemeiner: durch Berücksichtigung der Assoziation zwischen den einzelnen Kettenbausteinen diese Verschiedenheiten der Substanzen erklärt werden könner

1. Bisherige Hauptgesichtspunkte für die Einteilung der Hochpolymeren.

Bei allgemeineren Betrachtungen über die Kolloidstruktur makromolekularer Substanzen steht bisher die Einteilung dieser Stoffe nach der Art ihrer Hauptvalenzbindungen im Vordergrund[1]). Als wesentlichste Typen hat man demgemäß die Linear- und die Sphärokolloide herausgestellt, zu denen als drittes die vernetzten Strukturen treten. Im ersten Typ sind die Moleküle als Fadenmoleküle aufgebaut, d. h. sie entstehen aus einer linearen Aneinanderreihung von kleineren Atomgruppen oder monomeren Resten[2]). Bei den Sphärokolloiden haben sich die monomeren Substanzen nicht nur eindimensional, sondern dreidimensional hauptvalenzmäßig verkoppelt. Die vernetzten Strukturen nehmen zwischen beiden Typen eine Mittelstellung ein[3]).

Ob Linearkolloid oder Sphärokolloid richtet sich einfach danach, wieviel Reaktionsstellen das monomere Molekül besitzt. Kann es an zwei Stellen reagieren, so ist nur die Möglichkeit der Bildung von makromolekularen Fäden gegeben (wenn man von zufälligen Ringbildungen absieht, die rein statistisch selten genug eintreten werden). Besitzt das monomere Molekül drei Reaktionsstellen, so kann es in drei Dimensionen sich mit Nachbarmolekülen hauptvalenzmäßig verkoppeln. Es entstehen also mit größter Wahrscheinlichkeit kugelige, keineswegs jedoch mehr rein lineare Konglomerate[4]). Die Vernetzungsstruktur ist insofern ein Mitteltyp, als im wesentlichen bifunktionelle Moleküle fadenförmige Stücke bilden, die durch Einbauen von trifunktionellen monomeren Substanzen hin und wieder hauptvalenzmäßig vernetzt werden.

Beispiele für Linearkolloide sind Kautschuk, Zellulose, alle Polyvinylderivate, Polyamide u. a. mehr. Es sind dies Substanzen, die Fasern aufbauen, thermoplastische Stoffe bilden, zum Teil Kautschukelastizität zeigen, zum Teil als organische Gläser (Plexiglas) bekannt sind. Typische Sphärokolloide finden sich unter den härtbaren Harzen. Das Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt (z. B. Bakelit), ferner die Anilin-Formaldehyd-Harze (Cibanit) stellen typische Sphärokolloide dar. Aber auch unter den Eiweißen und bei den Kohlehydraten in Gestalt von Stärke (Glykogen) finden wir sphärokolloide Strukturen, wenngleich diejenigen Eiweißsubstanzen, die die Wolle (Keratin) oder die Naturseide (Fibroin) aufbauen, linearkolloide Eiweißmodifikationen darstellen. Es ist übrigens kein Zufall, daß gerade die Sphärokolloide die sogenannten

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932); K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940), R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Kunstharz (Leipzig 1934); F. H. Müller in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Auflage. Bd. 1 (Leipzig 1942); I. Scheiber, Chemie und Technologie der Kunstharze (Stuttgart 1943).

[2]) Z. B. H. Staudinger, l. c

[3]) Der an sich denkbare flächenhafte hauptvalenzmäßige Verkoppelungstyp kommt für makromolekulare Moleküle in der Natur nicht vor, wenigstens nicht in einer so klar isolierbaren Form (beispielsweise durch Lösen) wie etwa lineare Moleküle.

[4]) Die Tatsache, daß bei allen Härtungsvorgängen gummielastische Zwischenzustände beobachtbar sind, bedeutet keineswegs, daß der Vorgang der Härtung als zunächst lineare Verkettung mit dann erst anschließender Vernetzung erfolgen muß, worauf besonders R. Houwink ausdrücklich hingewiesen hat[5]).

[5]) R. Houwink, Trans. Faraday Soc. **32**, 140 (1926).

härtbaren Kunstharze einschließen. Die Härtung erfolgt durch hauptvalenzmäßige Verkopplung aller noch getrennten Makromoleküle: Während bei einem Kettenmolekül allenfalls an den Enden die Möglichkeit für eine solche Verkoppelungsreaktion bestehen könnte, gibt es an dem Sphärokolloid gerade wegen seines Aufbaues aus trivalenten monomeren Molekülen an der ganzen Oberfläche zahlreiche Stellen für weitere chemische Reaktionen[6]).

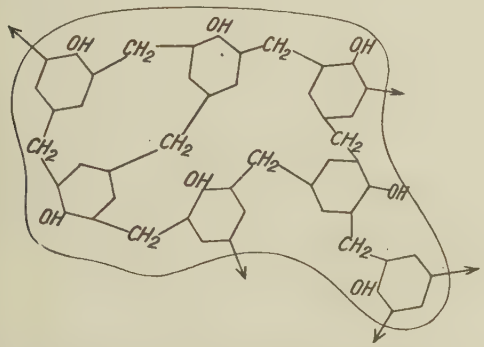


Fig. 1. Schema für ein Phenolformaldehydharz-Teilchen. Die Pfeile bedeuten reaktive Stellen.

Vernetzte Strukturen können bei ihrer Entstehung z. B. durch Mischpolymerisation von bivalenten und trivalenten kleinen Molekülen erzeugt werden. Das bekannteste Beispiel ist das von Staudinger aus Monostyrol und Divinylbenzol hergestellte Mischpolymerisat[7]). Die andere Möglichkeit zur Herstellung vernetzter Strukturen besteht in einem nachträglichen Einbau von Brücken. Am bekanntesten ist hier die als Vulkanisation bezeichnete Verarbeitung des Kautschuks mit Schwefel. Aber auch bei anderen Substanzen, z. B. beim Gerbprozeß im Eiweißmolekül, spielen solche Brücken eine Rolle. Sogar bei Zellulosederivaten werden neuerdings mit gewissen Veredelungsverfahren chemische Brücken zwischen die Moleküle eingebaut[8]). Man setzt damit die Quellung herab, wie überhaupt die Vernetzung gegenüber der unvernetzten Substanz stets zum Übergang vom löslichen in den unlöslichen, allerdings oft noch hochquellbaren Zustand führt[9]).

[6]) Bei vulkanisierbaren Kettenpolymeren gibt es ebenfalls längs der ganzen Kette Stellen, die durch geeignete Substanzen zur Brückenbildung ausgenützt werden können. Beispiele: Schwefelbrücken an den Doppelbindungen des Kautschuks.

[7]) H. Staudinger und E. Husemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935); allgemein bei W. Kern, Kunststoffe **28**, 257 (1938).

[8]) J. Harms, Beih. **47** zur Z. VDCh., S. 70 (Forschungsbericht des Zellwoll- und Kunstseide-Ringes).

[9]) Natürlicher Bernstein ist unlöslich, wahrscheinlich schwach durch Hauptvalenzen vernetzt. Das Umschmelzen in die käuflichen Stränge macht ihn löslich, die Moleküle werden dabei gekrackt (eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß beim Naturbernstein infolge der jahrmillionenlangen Lagerungen sich gewisse Kovalenzen so gut abgesättigt haben, daß die Möglichkeit einer Lösung ohne stärkste vorangehende Quellung nicht mehr gegeben ist. Diese Frage müßte noch experimentell geprüft werden).

[10]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften (Leipzig 1934).

Die genannten Beispiele zeigen wohl schon, daß mit Hilfe dieser Struktureinteilung in Linear-, Sphäro- und vernetzte Fadenkolloide keineswegs schon eine Einteilung nach dem verschiedenen physikalischen Verhalten gegeben ist. So stellt reines Phenol-Formaldehyd-Harz äußerlich einen ebenso glasigen Stoff dar wie Plexiglas oder Polystyrol. Die beiden letztgenannten organischen Gläser fallen andererseits mit Zellulose und Kautschuk in dieselbe Strukturgruppe. Die Einteilung ist weder eindeutig noch vollkommen. Wird z. B. beim Kautschuk die Vernetzung so weit getrieben, daß jede vernetzbare Stelle reagiert hat, so wird man das Produkt nicht mehr unter vernetzte Strukturen rechnen, sondern derselben Gruppe wie die der durchgehärteten Sphärokolloide zuordnen müssen. Schließlich hat sich gezeigt, daß gewisse Kondensationsprodukte wie die Glyzerin-Phthalsäure-Harze und die Kresol-Formaldehyd-Harze ihrem ganzen sonstigen Benehmen nach eher den Sphärokolloiden als den Linearkolloiden zuzurechnen sind. Dabei sind sie „nichthärtend"; denn die monomeren Moleküle besitzen nur zwei aktive Stellen. Der Grund für diese an sich anomale Einordnung ist das Vorhandensein von starken Nebenvalenzkräften[10]).

2. Bisherige Ansätze zur Verwendung der Nebenvalenzbindungen usw. bei der Diskussion der Eigenschaften.

Gerade dies letzterwähnte Beispiel zeigt, wie offensichtlich außer der hauptvalenzmäßigen Verkopplung für das Verhalten eines hochmolekularen Stoffes noch weitere Faktoren von wesentlicher Bedeutung sind. Schon frühzeitig hat man die unter dem Begriff Nebenvalenz erfaßte Wechselwirkung von besonders stark lokalisierter Art in die Betrachtungen einbezogen. Der genaueren Diskussion dieses Bindungstypes und einiger seiner Auswirkungen auf die verschiedensten Eigenschaften soll dieser Abschnitt gewidmet sein.

Zuvor sei jedoch eine Bemerkung allgemeinerer Art gestattet. Ein prinzipieller Unterschied zwischen einer hauptvalenzmäßigen Verkopplung von Atomen und nebenvalenzmäßigen Verkopplung von Atomgruppen besteht an sich nicht. Alle Wechselwirkungen, auch die noch

schwächeren später zu diskutierenden van der Waalsschen Kräfte, sind letzten Endes elektrischer Natur[11]). Die zur Klassifizierung führenden Unterschiede liegen im wesentlichen nur in der verschiedenen Größe der Bindungsenergien, die bei Hauptvalenzen 10—20mal größer, bei van der Waalsschen Bindungen um ebensoviel kleiner als bei Nebenvalenzen sind. Damit zwangsläufig gekoppelt ist für die Hauptvalenz die größere Starrheit der Abstände und das nähere Zusammenrücken der Atome, für die van der Waalssche Bindung der lose Zusammenhalt, der schon durch die thermische Bewegungsenergie der Moleküle gelöst werden kann. Ein weiterer, allerdings erst weiter unten in seiner Auswirkung wesentlich in Erscheinung tretender Unterschied besteht darüber hinaus in der verschiedenen Reichweite der Kräfte[12]).

Am frühesten hat wohl die Diskussion über die verschiedenen Lösungszustände bei Hochpolymeren zu der Berücksichtigung von Nebenvalenzkräften geführt. Es ist eine alte und heute noch nicht für alle Forscher übereinstimmend gelöste Frage, inwieweit ein aus Fadenmolekülen aufgebauter Stoff wie z. B. Polystyrol oder Zellulose in einer Lösung wirklich molekulardispers verteilt ist oder inwieweit eine mizellare Lösung vorliegt. Die Natur wird fordern, daß man beide Typen von Lösungen zuläßt. Inwieweit der eine oder der andere Lösungszustand erreicht werden kann, hängt sowohl von den Wechselwirkungskräften der Fadenmoleküle aufeinander, als auch von denen des Lösungsmittels auf die Fadenmoleküle ab. Man sagt, bei starker Wechselwirkung, z. B. bei „stark ausgeprägten Nebenvalenzen" zwischen den linearen Makromolekülen und bei schwacher „Solvatationswirkung" des Lösungsmittels, kommt es zu mizellaren Lösungen, während die umgekehrten Verhältnisse zum molekulardispersen Zustand führen. Wesentlich bei diesem Tatbestand sind für unsere späteren Betrachtungen folgende Punkte: Es spielen Wechselwirkungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen einerseits und den Fadenmolekülen andererseits eine Rolle, und zwar so, daß das einzelne Lösungsmittelmolekül mit dem einzelnen Grundbaustein der molekularen Kette, mit dem monomeren Rest, in Wechselwirkung tritt. Genau dasselbe aber gilt für die Diskussion der Kräfte von Fadenmolekülen aufeinander. Nicht das ganze eine Makromolekül wirkt auf das gesamte andere, sondern die einzelnen Kettenbausteine des einen Moleküls treten mit einzelnen Kettenbausteinen des zweiten in Wechselwirkung. Es kommt also auf die molekularen Kraftfelder der einzelnen monomeren Reste an. Besonders in den Fällen, in denen an den Kettenmolekülen Stellen ausgeprägter Nebenvalenzen vorhanden sind, wird es einem Lösungsmittel oft nicht möglich sein, diese Nebenvalenzbindungen sämtlich aufzuspalten, so daß dann Lösungen vom mizellaren Typ auftreten. Wir können also den molekulardispersen und den mizellaren Lösungszustand gleichsam als zwei Grenztypen auffassen, zwischen denen je nach Gelöstem und Lösungsmittel die mannigfaltigsten Übergänge zu finden sind. Eine (später geplante) genauere Diskussion der Verhältnisse wird zeigen, daß für den erreichten Lösungszustand unter Umständen Feinheiten in der Zusammenlagerung des aufzulösenden Stoffes eine ausschlaggebende Rolle spielen können[13], [14]).

Eine Lösung von Kautschuk in Benzin, von Polystyrol in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, eine solche von Polyvinylmethyläther in

[11]) H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934); F. Hund, Hdb. d. Phys. **24**, 1, 561 (1933); F. H. Müller in R. Houwink, l. c.

[12]) F. Hund, Ann. Phys. **36**, 319 (1939).

[13]) Hierzu etwa die Unterschiede zwischen nativer und umgefällter Zellulose, die auch bei wiederhergestellten nativen Gittern bestehen bleiben.

[14]) Beim Lösungsvorgang kommt es im allgemeinen auf zwei Dinge an: eine Lösung wird eintreten, wenn die Trennung der Fadenmoleküle und die neuerliche Absättigung der zwischenmolekularen Kräfte des einzelnen Fadenmoleküls durch Lösungsmoleküle zu einem Energiegewinn führt. Der Chemiker spricht von der energetisch günstigen Bildung einer Solvathülle. Diese Ausdrucksweise verführt leicht zu der Vorstellung der Bildung einer sehr definierten Umhüllung des Fadenmoleküls durch die Lösungsmittelmoleküle bei erheblicher Ordnung der letzteren. Tatsächlich werden die Moleküle nur eine gewisse, hauptsächlich in nächster Nähe des Fadenmoleküls ausgeprägtere statistische Ordnung zeigen, im übrigen aber einen dauernden Austausch mit nicht solvatisierten Lösungsmittelmolekülen erleiden. (Im allgemeinen dürfte auch ein energetisch stark angelagertes Molekül nur Zeiten von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-10} Sek. in der Solvathülle verweilen.) Außer diesem einen Grund zur Auflösung des Stoffes tritt jedoch als zweiter wesentlicher Faktor ein Entropieglied auf. D. h., daß selbst dann, wenn in irgendeinem Fall kein weiterer Energiegewinn durch die Bildung der Solvatschicht mehr möglich ist, eine Lösung dann auftritt, wenn sie einen geordneteren Zustand in einen weniger geordneten überführt. Wenn also vor der Lösung gut parallelisierte Fadenmoleküle vorliegen, die beim Lösungsprozeß in weniger gut parallelisierte übergeführt werden, so bedeutet dies einen Entropiezuwachs, der ebenfalls die Lösung begünstigt. Den gesamten Lösungsvorgang kann man also nur unter Berücksichtigung beider Faktoren diskutieren, eine Tatsache, die oft und gerade bei Makromolekülen nicht oder meines Erachtens noch nicht genügend beachtet worden ist[15]).

[15]) K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940), Bd. II, S. 543ff.

Wasser wird molekulardispers sein. Lösungen von Zellulose in Form von Xanthogenaten, Lösungen von Eiweiß, wie sie zum Spinnen von Fasern verwendet werden, sind dagegen wahrscheinlich teilweise mizellar[16]).

Auf die Bedeutung von Nebenvalenzkräften hat aber auch ein anderes Problem der hochmolekularen Stoffe bisher schon hingewiesen, nämlich die sogenannte Weichmachung. Setzt man einer hochmolekularen Substanz eine niedermolekulare in einer Menge zu, daß man noch nicht von Lösung sprechen kann, so wird im allgemeinen eine erhöhte Flexibilität erzielt. Man kann so die Sprödigkeit eines Harzes herabsetzen, man kann schließlich auch einen „lappigen" Zustand auf diese Art erreichen. Dieser als äußere Weichmachung bezeichnete Vorgang[19]) setzt voraus, daß starke Wechselwirkungskräfte zwischen Weichmacher und Weichgemachtem herrschen. Bestehen keine wesentlichen Wechselwirkungen, so kommt es zu Entmischungs- und Ausblüherscheinungen. Kampfer ist deshalb ein gutes Weichmachungsmittel für Nitrozellulose, weil zwischen dem Kampfermolekül und dem nitrierten Glukoserest spezifische Bindungen auftreten. Wir erkennen also auch hier die Wichtigkeit der Diskussion der assoziativen Kräfte[20]).

Der zweite mögliche Fall einer Weichmachung, die sogenannte innere Weichmachung[19]) durch Mischpolymerisation wird ebenfalls bei Berücksichtigung der Assoziationskräfte verständlich, doch soll deren ausführliche Diskussion des besseren Zusammenhanges wegen an späterer Stelle geschehen.

Auch bei den Fragen der aktiven und inaktiven Füllstoffe hat man auf Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und den eingebrachten Substanzen zurückgreifen müssen. So beruhen die verbessernden Eigenschaften von Ruß in Kautschukgemischen sicherlich wesentlich darauf, daß zwischen den Rußteilchen und den Kautschukmolekülen bestimmte engere Bindungen eintreten können. Erst diese Annahme erklärt nämlich die eigenartige Tatsache, daß nicht jeder Ruß sich zur Herstellung von guten Kautschukmischungen eignet. Von einem guten Ruß muß man erwarten, daß er eine hohe Adsorptionskraft für Kohlenwasserstoffketten besitzt. Man kann vielleicht daran denken, daß die besonders geeigneten Rußsorten zum mindesten an ihrer Oberfläche nicht mehr reinster Kohlenstoff, sondern extrem kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffverbindungen darstellen. Beim Zusammenmischen mit dem Kautschuk erhält man dann an der Grenze von Ruß und Kautschuk gleichsam eine mehrere Moleküldicken starke stetige Übergangsschicht von reinem Kohlenstoff über sehr kohlenstoffreichem Kohlenwasserstoff zu dem normalen Kohlenwasserstoff: Polyisopren. Schlechte Ruße zeigen diesen Übergang nicht und entsprechen damit mehr den Verhältnissen beim Zumischen inaktiver Stoffe, wie beispielsweise Quarzmehl oder Gips.

Bei den bisherigen Bemerkungen war stets außer von den Wechselwirkungskräften zwischen den Kettenmolekülen selbst noch von denen zu anderen Molekülen, zu dem Lösungsmittel, zum Weichmacher, zum Füllstoff die Rede. Gewisse typische Eigenschaften hochpolymerer Stoffe, insbesondere die Kautschukelastizität, haben jedoch dazu geführt, den Begriff des mikroflüssigen Zustandes zu bilden. Dieser Zustand ist dadurch charakterisiert, daß sich die Substanz wie eine Flüssigkeit verhält, wenn man sie mechanisch oder andersartig in kleinen Bereichen, klein gegen mikroskopische Abmessungen, groß gegen molekulare Dimensionen, beansprucht, daß sie sich dagegen im großen ähnlich einem festen Körper, d. h. einem festen Körper mit besonderen mechanischen Eigen-

[16]) Der Begriff mizellar ist in seinem Sinne aus historischen Gründen oft umstritten. Wenn wir unter Mizelle in einer Lösung ein in sich abgeschlossenes Gebilde verstehen (Nägeli), dann dürften im strengsten Sinne nur Lösungen, wie z. B. Seifenlösungen, dem Begriff mizellarer Lösung entsprechen[17]). Bei den oben erwähnten Spinnlösungen wird man es mit Fransenmizellen (Hermann und Gerngroß),

a b

Fig. 2. a) Seifenmizelle; b) Fransenmizelle z. B. von Zellulose; schematisch.

zu tun haben, d. h. mit einem Gebilde, das in der Mitte aus einem mindestens fast lösungsmittelfreien Kern aus noch gut geordneten Fadenmolekülteilen besteht, an dem mehr oder weniger stark „solvatisierte" Molekülenden herausragen. Man könnte also auch von Lösungen mit teilweise kristallinem Anteil sprechen. Im weiteren Sinne als mizellare Lösungen oder mit einem diesen Lösungen ähnlichen Typ hätte man es bei Hochmolekularen dann zu tun, wenn Emulsionen oder Latizes vorliegen. Die Diskussion dieser letzten Lösungszustände und ihrer Stabilität ist wesentlich komplexer[18]).

[17]) Z. B. J. Stauff, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941), daselbst weitere Literatur.

[18]) Notwendigkeit von Dispergiermitteln zur Stabilisierung (kolloide Lösung streng im Sinne anorganischer Sole, weniger im Sinne makromolekularer Lösungen). Dispergierungsmittel und Schutzkolloid zur Stabilisierung!

[19]) K. Ueberreiter, Angew. Chem. **53**, 247 (1940).

[20]) So gehören auch zu jedem Kunststoff besonders gut wirkende Weichmacher.

schaften benimmt. Eine solche Substanz besitzt also im Gegensatz zu einer normalen Flüssigkeit eine Gestaltstreue. Durch äußere Einflüsse kann man den Stoff zwar leicht verformen, doch kehrt er mehr oder weniger schnell in die ursprüngliche Form zurück. In molekularen Dimensionen dagegen, im Kleinen sind die einzelnen Molekülteile so leicht gegeneinander verschiebbar wie die Moleküle einer (zähen) Flüssigkeit. Beispiele hierfür bilden: der Kautschuk und andere Hochpolymere wie Akrylsäurederivate und Polyvinylchlorid-Akrylsäure-Mischpolymerisate. Der Zustand der Mikroflüssigkeit ist also charakteristisch vor allem für hochelastische Systeme. Strenge Definition der Makroflüssigkeit im Gegensatz zur gewöhnlichen Flüssigkeit: Bei letzterer kann jedes Molekül mit seinem Nachbar den Platz tauschen und frei diffundieren. Man findet also ein Molekül nach genügend langer Zeit beliebig weit weg vom Ausgangspunkt. In der Makroflüssigkeit dagegen findet zwischen benachbarten Kettenstücken zwar auch ein Platzwechsel statt. Dieser ist aber erstens um einige Größenordnungen weniger intensiv, da er durch die Verkettung des einzelnen Restes an die benachbarten Kettenteile behindert wird. Durch eben denselben Zusammenhang des Kettenstückes zum Netz oder zu einer längeren Kette wird aber zweitens dafür gesorgt, daß bei der Diffusion jedes Teilchen innerhalb nur eines eng begrenzten Raumes verbleibt. Auch nach beliebig langer Zeit ist es nur in nächster Nähe einer bestimmten Zone „herum" diffundiert. Dieser Unterschied in den Diffusionsmöglichkeiten der einzelnen Elementarbausteine kennzeichnet eindeutig den Unterschied zwischen den Mikro- und den Makroflüssigkeiten.

Obwohl eine Diskussion der Fragen der Hochelastizität von dieser Seite aus im einzelnen noch nicht erfolgt ist, wurden schon öfter gewisse Zusammenhänge von hochelastischen Eigenschaften und den Wechselwirkungskräften zwischen den Kettenteilen erkannt[21]): In einem kautschukelastischen oder hochelastischen System sorgt nach diesem Bild der kettenförmige Charakter der Moleküle für die Gestaltsfestigkeit im großen. Die hauptvalenzmäßige Vernetzung oder Verflechtung ist der Grund für das „Erinnerungsvermögen der Moleküle an ihre gegenseitige Lage im entspannten Zustand". Die Tatsache der Flüssigkeit im kleinen, d. h. die gegenseitige leichte Beweglichkeit der Kettenteile bei hauptvalenzmäßigem Zusammenhang im großen aber erlaubt erst die bloß durch das mehr oder weniger

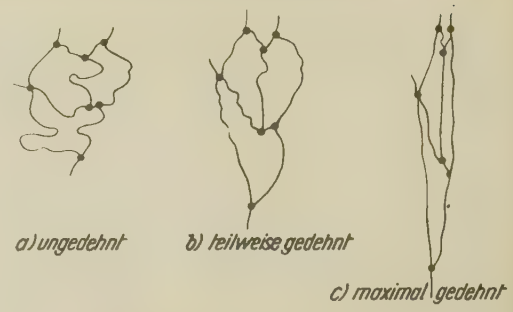


Fig. 3. Maschengitter von Kautschuk ungedehnt, teilweise gedehnt und maximal gedehnt.

weitmaschige Netz begrenzten großen Verformungsmöglichkeiten. Der lineare Charakter der Moleküle einer Substanz genügt also keineswegs, um die Eigenschaften der Kautschukelastizität zu erzeugen. Die zweite wichtige Bedingung ist die, daß die Kettenteile aufeinander nur geringe Wechselwirkungen ausüben. Sind diese Wechselwirkungen stärker, wie z. B. bei den polaren Akrylsäurederivaten, so erhält man das für diese Substanzen charakteristisch langsame Zurückkriechen in die Ausgangsform nach einer Deformation. Noch stärkere Wechselwirkungen wie bei Zellulose, Eiweiß u. dgl. führen trotz der linearen Molekülformen zu keiner kautschukähnlichen Eigenschaft, es sei denn, daß die zwischenmolekularen Kräfte durch die entassoziierende Wirkung eines geeigneten Quellungsmittels teilweise oder ganz aufgehoben worden sind (P. H. Hermans[22]), Gelatine-Gele).

Der mikroflüssige Zustand hat sich aber nicht nur zur Erklärung dieses mechanischen Verhaltens als notwendig erwiesen. So liefert auch er erst eine einfache Deutung der dielektrischen Eigenschaften von makromolekularen Stoffen, z. B. von Kautschukvulkanisaten und von Polyvinyläthern[23]). Darüber hinaus läßt er verstehen, wieso für Diffusionsgeschwindigkeiten von kleinen Molekülen gummiähnliche Substanzen sich weit mehr wie Flüssigkeiten, nicht wie feste Stoffe verhalten[24]). Das gilt vor allem für den Zusammenhang von Diffusionskoeffizient und Größe des diffundierenden Moleküls[25]). Die von W. Kuhn[26]) untersuchte starke

[21]) W. Kuhn, Kautschuk **14**, 182 (1938); R. Houwink, Kautschuk **17**, 67, 77 (1941); Kunststofftechnik **11**, 189 (1941).

[22]) P. H. Hermans, Proceedings **43**, 1032 (1940); P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **97**, 329 (1941); P. H. Hermans, Naturwiss. **28**, 223, 264 (1940).

[23]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **77**, 260 (1936); Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 218 (1938).

[24]) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 628 (1939); **36**, 644 (1940).

[25]) Für den festen Stoff ändert sich dagegen die Diffusion stark mit der Dicke des diffundierten Moleküls: nachgewiesen an Edelgasen in Triazetat, Po-

Diffusion selbst von größeren (Farbstoff-)Molekülen im Kautschuk kann nur auf der Basis des mikroflüssigen Zustandes erklärt werden.

3. Verallgemeinerung der Auswirkung des Assoziationstypus auf die Eigenschaften von Hochpolymeren. Die verschiedenen Assoziationstypen.

Aus dem bisher Dargelegten folgt, daß zwischen den Stoffeigenschaften und den intermolekularen Kräften, die die Kettenglieder hochmolekularer Substanzen aufeinander ausüben, gewisse Zusammenhänge bestehen müssen, anders ausgedrückt, daß die Eigenschaften einer hochmolekularen Substanz außer von ihrem hauptvalenzmäßigen Aufbau noch wesentlich von ihrem Assoziationszustand beeinflußt werden. Die Darlegung dieser Zusammenhänge soll im folgenden geschehen.

Zuvor noch einige Bemerkungen: Die erste betrifft die Frage, was man unter Assoziation bei hochmolekularen Substanzen verstehen will: Assoziation soll im folgenden nicht die Wechselwirkung eines ganzen Makromoleküls auf ein zweites bedeuten. Assoziation soll sich vielmehr nur auf die Wechselwirkung von Teilen des einen Makromoleküls auf Teile eines anderen oder sogar auch desselben Makromoleküls beziehen. Assoziation findet nach dieser Definition also statt unter einzelnen Stücken der Makromoleküle von einer Größe, wie sie kleinen organischen Molekülen entspricht. Nur bei einer derartigen Auffassung des Assoziationsbegriffes wird sich, wie wir im weiteren sehen werden, eine sinngemäße Übertragung der bei normalen Flüssigkeiten bekannten Regeln über Assoziationserscheinungen auf Hochmolekulare[27]) ergeben. So treten z. B. die zwischen Siedepunkt und Assoziationskräften bei gewöhnlichen Flüssigkeiten aufgestellten Gesetze bei den Hochmolekularen in gleicher Weise als Zusammenhänge zur Erweichung zutage.

Die zweite Bemerkung ist über den Begriff Assoziation selbst anzustellen. Das Wort Assoziation umfaßt nämlich nicht nur die Summe der Wechselwirkungen durch die zwischenmolekularen Kräfte, sondern sie ist zugleich Inbegriff der durch diese Kräfte im Gleichgewicht mit der Temperaturbewegung sich einstellenden Ordnung von mehr oder weniger ausgeprägter Art. Das gilt auch für die Solvathülle. Diese stellen Ordnungszustände — im Gleichgewicht mit der thermischen Bewegung — der angelagerten Moleküle dar. Die Ordnung ist weder vollständig noch so aufzufassen, daß einmal angelagerte Moleküle angelagert bleiben. Die Ordnung kann über die innerste monomolekulare Hülle hinausgreifen, das hängt nur von den Kraftfeldern ab. Sie wird aber nie größer als wenige Molekülschichten dick sein. Die Hinzunahme des Ordnungszustandes neben der energetischen Wechselwirkung zum Begriff der Assoziation ist ganz wesentlich. Dabei handelt es sich um die Nahordnung, nicht um die in früheren Arbeiten diskutierten allgemeinen Ordnungszustände von Faden- und Netzpolymeren[28]). Damit aber hängt die Assoziation nicht nur ab von den Kräften allein, die zwar bei der gegenseitigen Ausrichtung oder Anziehung einen wesentlichen Beitrag geben, sondern auch von dem Bau (Gestalt) der Moleküle oder Molekülteile im einzelnen.

Bei Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen ist diese Definition des Assoziationszustandes geläufig. Es ist auch ohne weiteres einzusehen, daß in drei verschiedenen Flüssigkeiten mit z. B. kugeligem, blättchenförmigem und gestrecktem Molekül – Beispiele: CCl_4, C_6H_6, C_6H_{14}. Es sei hierbei an die Modellversuche von Stuart und Kast[29]) erinnert — der Ordnungszustand selbst bei gleichen Wechselwirkungskräften unterschiedlich sein wird. Vor allem begünstigen hochsymmetrisch gebaute Moleküle das Einschnappen in Kristallgitter. Diese Tendenz, gitterähnlich geordnete Bereiche zu bilden, kann bei geeignetem Bau des Moleküls, der durch genügend starke zwischenmolekulare Kräfte unterstützt wird, sogar schon im flüssigen Zustand bekanntlich zu kristallähnlichem Verhalten führen (flüssige Kristalle)[30]).

Eine Aufstellung der verschiedenen Assoziationstypen wird sich demgemäß in Anlehnung

lystyrol, Polyvinylchloridfolien. F. H. Müller, Kolloid-Z. **100**, 355 (1942).

[26]) W. Kuhn, U. Suhr und K. Ryffel, Helv. physica Acta **14** (1941).

[27]) Die Einführung dieses Begriffes des Assoziationszustandes für Hochmolekulare bedeutet eine Erweiterung des für kleine Moleküle üblichen Begriffes. Er soll die bisher als Solvatationszustand bezeichneten Zustände mit umfassen, beschränkt sich jedoch nicht auf die für letztere besonders kennzeichnende Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül oder Molekülkomplex, sondern bezieht sich auf die Wechselwirkung auch der Moleküle und Molekülteile aufeinander bei reinen Stoffen. Daraus folgt, daß auch die Solvathülle nicht fest an ein Molekül Gebundenes darstellt, sondern einen statistischen Gleichgewichtszustand beschreibt.

[28]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941); siehe hierzu auch für Flüssigkeiten: F. C. Frank und H. Wirtz, Naturwiss. **26**, 687 (1938).

[29]) W. Kast und H. A. Stuart, Physik. Z. **40**, 714 (1939).

[30]) Z. B. W. Kast, Physik. Z. **38**, 627 (1937); F. C. Frank, Physik. Z. **39**, 530 (1938).

an die bei Flüssigkeiten vorhandenen Erfahrungen primär nach der Art und Größe der zwischenmolekularen Kräfte richten. Als zweiter sekundärer Faktor tritt dann jeweils die Tatsache eines hochsymmetrischen oder weniger symmetrischen Aufbaus des Grundbausteines ins Spiel. Wir wollen also auf Grund des ersten Faktors folgende drei Assoziationstypen unterscheiden:

Die Dispersionsassoziation (unpolare Assoziation),
die polare Assoziation und
die nebenvalente Assoziation.

Jede dieser Typen wirkt sich jedoch nach dem vorher Gesagten noch verschieden aus, je nachdem im Aufbau des monomeren Restes eine große oder geringe Symmetrie vorhanden ist.

Der erste Assoziationstyp ist durch die Tatsache besonders charakterisiert, daß die ihm zugehörigen zwischenmolekularen Kräfte nur eine kurze Reichweite besitzen. Bei der polaren und der nebenvalenten Assoziation dagegen haben wir es mit zwischenmolekularen Kräften zu tun, deren Abnahme mit der Entfernung wesentlich langsamer verläuft. Der Unterschied zwischen den beiden letzten Typen beruht darauf, daß in einem Fall (polare Assoziation) die Verkettung im wesentlichen von einem ganzen monomeren Rest zum anderen geht, während im anderen Fall (nebenvalente Assoziation) an den monomeren Resten gewisse Stellen mit besonders stark ausgeprägtem Kraftfeld existieren. Im ersten Fall liegt das Dipolmoment mehr zentral im monomeren Einzelmolekül, während im zweiten Fall die Polarität an einer oder mehreren Stellen des Moleküls nahe der Oberfläche konzentriert ist.

Die oben vorgenommene Einteilung entspricht der für einfache Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen angemessenen[31]). Flüssigkeiten, die dem ersten Typ angehören, sind z. B. die Kohlenwasserstoffe. Für sie charakteristisch sind die im allgemeinen niedrigen Schmelz- und Siedepunkte. Das sekundäre Einteilungsprinzip nach der Form macht sich in der Weise bemerkbar, daß die unsymmetrisch gebauten verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffe niedriger schmelzen als die unverzweigten und daß außerdem die unverzweigten die stärkere Tendenz zum kristallinen Erstarren zeigen. Doppelbindungen bedingen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes und eine Erhöhung des Siedepunktes. Das ringförmige Benzol mit seinem eine Assoziation begünstigenden regelmäßigen Kraftfeld dagegen bedingt eine Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkt und führt beim Erstarren zu ausgeprägter Kristallisation. Den polaren Assoziationstyp zeigen viele Flüssigkeiten mit ausgeprägtem Dipolmoment, sofern dieses keiner OH- oder NH-Gruppe zuzuschreiben ist. Chlorbenzol, Nitrobenzol, ein und mehrfach chlorierte Kohlenwasserstoffketten sind hierfür typische Beispiele. Dieser Assoziationstyp wurde an anderer Stelle[32]) im Hinblick auf dielektrische Untersuchungen und auf die dabei zutage tretenden besonderen Gesetzmäßigkeiten van Arkelsche Assoziation[33]) genannt. Beispiele für den nebenvalenten Assoziationstyp bilden insbesondere die Alkohole, die Merkaptane und die Amine. In diesen Fällen treten an der OH-, SH- und NH-Gruppe besonders starke polare Kraftfelder in der Oberfläche des Moleküls zutage, die zu spezifischen Wechselwirkungen an diesen lokalisierten Stellen führen[34]). Es kommt dann zu bestimmten Verkettungstypen von mehr stöchiometrischer Art, die im Gegensatz zu dem van Arkelschen Assoziationstyp auf Grund entsprechender dielektrischer Untersuchungen auch als K. L. Wolfscher Typ[35]) bezeichnet werden.

Den Unterschied zwischen einem Molekül mit polarer und einem solchen mit nebenvalenter Assoziation kann man sich an dem in Fig. 4

Fig. 4. Propylchlorid- (a) und (b) Propylalkohol-Molekül mit innerlich und oberflächlich liegendem Dipol.

gezeichneten Propylchlorid- und Propylalkoholmolekül klarlegen. Während das Dipolmoment des Propylchlorides mehr im Inneren des Moleküls liegt, tritt die Polarität beim Alkohol an einem Ende in der äußersten Oberfläche des Moleküls auf. Moleküle wie Propylchlorid werden deshalb durch gegenseitige Verflechtung ihrer Kraftfelder eine Art assoziatives Netz bilden (Netzflüssigkeiten), während bei Molekülen wie dem Propylalkohol bevorzugt kettenartige Gebilde entstehen. Und dieser Ordnungstyp im letztgenannten Fall bleibt auch dann, wenn die OH-Gruppen sich nicht aus bloßer Wechselwirkung ihrer Dipolmomente assoziieren, sondern noch durch besondere Kräfte, Austauschkräfte,

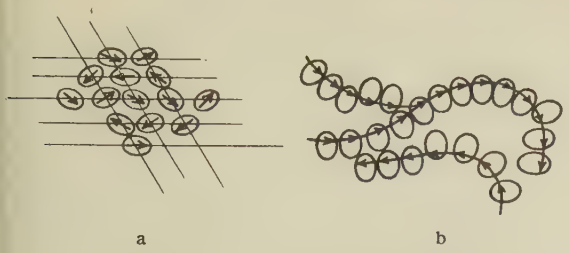
[31]) Z. B. A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Z. **35**, 187 (1934); P. Debye, Physik. Z. **36**, 100, 193 (1935); K. L. Wolf und O. Fuchs, Hand- und Jahrb. d. chem. Phys. Bd. 6 IB, S. 425 (Leipzig 1935); F. H. Müller, Ber. Dtsch. phys. Ges. **1939**.

[32]) F. H. Müller, Ber. Dtsch. phys. Ges. **1939**.

[33]) van Arkel, Snoek, l. c.

[34]) F. H. Müller und P. Mortier, Physik. Z. **36**, 371 (1935).

[35]) F. H. Müller, Physik. Z. **39**, 498 (1937); Z. Elektrochem. **43**, 863 (1937).



a b

Fig. 5. (a) Netz- und (b) Kettenflüssigkeit.

Wasserstoffbindung diese Verkopplung unterstützt und verstärkt wird[36]).

Die Ordnung in einer Flüssigkeit wie Propylalkohol kann man auch noch etwas anders betrachten: Es ist energetisch günstig, wenn die OH-Gruppen untereinander in engste Wechselwirkung treten. Zwar übt eine einzelne OH-Gruppe auch Anziehungskräfte auf den polarisierbaren Kohlenwasserstoffrest aus[37]), doch führt eben gerade die polare Absättigung zweier OH-Gruppen zum tiefsten Energiezustand. Die unpolaren Enden des Alkohols sättigen sich dann außerdem gegenseitig durch Dispersionskräfte ab. Wir bekommen eine Art Entmischung. Der Ordnungszustand des Alkohols könnte also in gewisser Hinsicht als ein eigenartiger Zustand der Entmischung der hydrophilen und hydrophoben Teile in molekularer Dimension aufgefaßt werden[37a]), die jedoch wegen des gleichzeitigen hydrophob-hydrophilen Charakters des einzelnen Alkoholmoleküls nicht so makroskopisch stattfinden kann wie etwa eine Entmischung bei einem Wasser—Hexan-Gemisch verlaufen würde[38]).

Das genannte Beispiel des Alkohols zeigt, wie sich der hydrophobe Charakter des einen Molekülendes und der hydrophile verschiedenartig auswirken. Wir bekommen, wenn wir auf die Molekülgrenzen nicht achten, eine Art Geflecht aus OH-Dipolketten, dessen Maschen mit Kohlenwasserstoffresten angefüllt ist. Auch beim

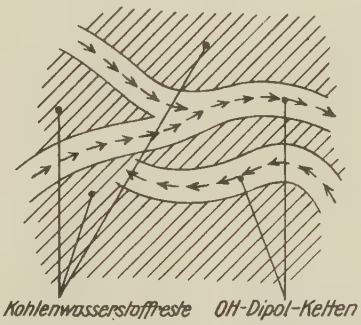


Fig. 6. OH-Ketten, eingebettet in Kohlenwasserstoffreste als Beispiel für alkoholische Strukturen.

polaren Assoziationstyp kann der Fall eine Rolle spielen, daß zwei getrennte Enden desselben Moleküls sich weitgehend oder ganz unabhängig an der Assoziation beteiligen. Nehmen wir z. B. ein endständig doppelt chloriertes Pentan oder Hexan. Die Kohlenwasserstoffkette gestattet infolge ihrer (frei) drehbaren Valenzen eine fast unabhängige Einstellung der beiden Partialchlordipole. Der Assoziationstyp einer solchen Flüssigkeit ist dann dem von Mono-Propylchlorid sehr ähnlich, die Kraftfelder der einzelnen Partialdipole verkoppeln sich zu einem Dipolnetz, ohne Rücksicht darauf, daß sie paarweise durch Hauptvalenzen zusammenhängen. Der Assoziationstyp wird jedoch ein anderer, wenn die dazwischenliegende Kette z. B. durch Doppelbindungen einen starren Charakter bekommt.

Dies letztgenannte Beispiel des dihalogenierten Pentans zeigt außerdem, wie auch schon bei kleinen Molekülen die Assoziation nicht immer vom Gesamtmolekül, sondern von den Molekülteilen bestimmt werden kann. Auch in dieser

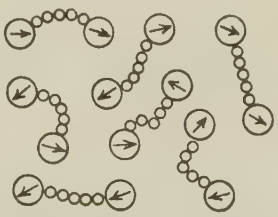


Fig. 7. Verkettungstyp eines endständig dihalogenierten Normal-Kohlenwasserstoffes.

[36]) H. Hoyer, Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943).

[37]) Ähnlich wie ein Magnet nicht nur einen anderen, sondern auch ein Stück unmagnetisches Eisen beeinflußt bzw. anzieht.

[37a]) Man sieht, wie sehr empfindlich die Ordnungszustände (Assoziation) auf Einzelheiten im Bau der Moleküle reagieren. Noch komplizierter werden die Verhältnisse bei Mischung mehrerer Flüssigkeiten, so daß es eine unübersichtliche, in ihrer Gesamtheit kaum zu diskutierende Menge von Möglichkeiten an Ordnungen gibt [Arbeiten von Stewart usw., Kolloid-Z. **67**, 130 (1934)].

[38]) In einer kürzlichen Arbeit von Neunhoeffer[39]) wird hieraus ein neuer Assoziationstyp: die „lyophobe Assoziation" abgeleitet. Ich glaube nicht, daß man bei diesem Typ als Erklärung für den Zusammenhalt der Kohlenwasserstoffschwänze im Sinne von Neunhoeffer einen „Druck" der verkoppelten OH-Gruppen auf diese Reste verantwortlich machen darf. Bei Diskussion dieser Ordnungszustände muß vielmehr stets derjenige als realisiert gesucht werden, der zum tiefsten Energiezustand im Hinblick auf alle Anziehungen führt, und zwar bei gleichzeitiger Berücksichtigung der an sich enorm stark ausgeprägten Durchmischung durch die thermische Bewegung der Moleküle[40]).

[39]) Neunhoeffer, Kolloid-Z. **107**, 104 (1944).

[40]) Einer Unterschätzung der thermischen Bewegung unterliegt man leicht bei der Betrachtung der schon erwähnten Modellversuche von Stuart und Kast. Die Vorgänge sind nicht nur räumlich stark vergrößert, sondern auch zeitlich um ein Vielfaches gedehnt.

Richtung bedeutet die im folgenden vorgenommene Erweiterung des Assoziationsbegriffes auf Hochpolymere eine erweiterte Übertragung der an kleinen Molekülen erkannten Gesetze.

4. Beispiele für die verschiedenen Assoziationstypen.

Die im vorangehenden Abschnitt vorgenommene Aufteilung in die drei Typen der Dispersionsassoziation, der polaren und der nebenvalenten Assoziation führt zu einer andersartigen, aber im Grunde genommen ebenfalls charakteristischen Einteilung der Hochpolymeren wie die nach den Hauptvalenzbindungen. So gehören zum ersten Typ der Dispersionsassoziation sämtliche Kohlenwasserstoffe: Die Natur- und Kunstkautschuke, das Polystyrol, auch Kohlenwasserstoffe ohne Doppelbindungen wie das Polyisobutylen und das Polyäthylen. Es ist dabei gleichgültig, ob unverzweigte Ketten wie bei Naturkautschuk, verzweigte Ketten, wie sie unerwünschterweise oft bei Kunstkautschuk entstehen, oder auch vernetzte Strukturen, wie sie die Mischpolymerisate von Styrol und Divinylbenzol darstellen, vorliegen.

Tabelle I.

Linearkolloide	Netze	Sphärokolloide
Polyisobutylen		Phenolformaldehyd-Harze
Kautschuk	vulkanisierter Kautschuk	Kresol-Harze
Polyäthylen		Glyzerin-Phthalsäure-Harze
Polyamide		globulare Eiweiße
Thiokolle		Stärke
Zellulose und -derivate	vernetzte Zellulosen	Glykogen
Fasereiweiße	gehärtete Eiweiße	Kasein-Harze
Polystyrol	Mischpolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol	
Polyakrylsäurederivate		
Polyvinyl-Chlorid		

Tabelle II.

Dispersionstyp		polarer Typ		nebenvalenter Typ	
symmetrisch	unsymmetrisch	symmetrisch	unsymmetrisch	symmetrisch	unsymmetrisch
Polyäthylen Guttapercha	Kautschuke Polystyrol	Zellulose-Derivate	Polyakrylsäure-Derivate Polyvinyl-Chlorid	Zellulosen Polyamide	Phenolform-aldehyd-Harze Eiweiße
Polyisobutylen			Thiokoll	Faser-eiweiße	Stärke Glykogen
	Mischpoly-merisate Styrol-Divinylbenzol	Polyoxy-methylen	Polyvinyläther Polyvinylazetate Polyvinylketone Oxydierte und halogenierte Produkte des Kautschuks		
Spröde amorphe Gläser (Thermoplaste) oder kautschukelastische Substanzen		Filmbildner, hochelastisch, mechanisch zähe Thermoplaste mit im allgemeinen hohem Erweichungsintervall		Ausgesprochene Faserbildner, sowie unlösliche, teils sehr spröde Harze. Oft härtbarer Typ.	

Dem zweiten Typ der polaren Assoziation gehören Substanzen wie Polyvinylchlorid, Polyakrylate, chlorierte Kautschuke, chlorierte Polystyrole, Thiophene, Polyvinylkarbazol, Polyvinyläther, Polyoxymethylen usw. an. Der dritte Typ ist in charakteristischster Weise durch Stoffe wie Zellulose, Eiweiße, Polyamide vertreten. Im übrigen sind Übergänge zwischen all diesen Typen weitgehend vorhanden, genau wie dies bei den Flüssigkeiten der Fall ist. Im nächsten Abschnitt werden wir sogar sehen, daß bei Quellung oder Lösung durch geeignete Entassoziation der Typ für eine bestimmte Substanz vollkommen wechseln kann. So wird Polyvinylalkohol ein Mittelding zwischen polarer und nebenvalenter Assoziation sein. Schwach vulkanisierter Kautschuk wird weitgehend dem Typ der unpolaren Dispersionsassoziation zugerechnet werden müssen, während stärker vulkanisierter Kautschuk bis hinauf zum Hart-

gummi dem polaren Typ entspricht. Die Einordnung von Phenolplasten und Aminoplasten ebenso wie der Glyzerin-Phthalsäure-Harze hat ebenfalls zwischen den polaren und nebenvalenten Typen zu erfolgen.

Wie diese Zuordnung auf den ersten Blick zeigt, stellt sie eine relativ überraschende Einteilung hinsichtlich gewisser Eigenschaften dar. So gehören Substanzen mit kautschukelastischen Eigenschaften weitgehend dem ersten Typ an. Im zweiten Typ finden wir die meisten Substanzen, die gute Filme bilden und zähen, teils lederartigen Habitus zeigen. In der dritten Gruppe befinden sich u. a. die besten fasernaufbauenden Materialien. Allen drei Gruppen gleichzeitig können organische Gläser, d. h. als feste Substanzen verwendete Kunstharze angehören. Aber auch diese zeigen dann grundsätzlichen Wandel ihrer Eigenschaften von Typ zu Typ. So ist Polystyrol ein sehr sprödes, doch relativ leicht thermisch erweichbares und verspritzbares Material. Feste Kunststoffe von polarem Assoziationstyp zeichnen sich durch wesentlich höherliegenden Schmelz- bzw. Erweichungspunkt aus (Pc, Luvican). Die dem nebenvalenten Typ angehörigen festen Kunststoffe sind meist unschmelzbar und unlöslich (Kaseine, Bakelit, Cibanit).

Beim Kautschuk läßt sich mit steigender Vulkanisierung der Übergang von einem Typ zum anderen in gleichzeitiger charakteristischer Änderung mechanischer Eigenschaften verfolgen. Geringer Schwefelgehalt schadet den hochelastischen Eigenschaften des Kautschuks nicht, im Gegenteil, er verbessert sie. Wird jedoch der Schwefelgehalt gesteigert, so daß die Schwefeldipole in stärkere Wechselwirkung treten können, so erfolgt der Übergang zu lederartiger Konsistenz. Allerdings sind die Übergänge hierbei gleichzeitig durch die steigende Vernetzung (aber nicht allein), d. h. durch die wachsende hauptvalenzmäßige Verkopplung mit verursacht.

Im Bereich einer jeden der genannten Substanzgruppen müssen wir wieder unterscheiden zwischen solchen Stoffen, deren Makromoleküle sehr regelmäßig aufgebaut sind, und solchen, bei denen die monomeren Reste unsymmetrischen Bau zeigen. In der ersten Gruppe stellt das Polystyrol eine Substanz dar, die infolge der an die alipathischen Kette angehängten Benzolringe keinerlei Tendenz zu einer größeren Ordnung aufweist. Polystyrol ist amorph und bleibt es auch dann, wenn man es durch einen Reckprozeß mit seinen linearen Molekülen noch so stark parallelisiert[41]). Das Polyisobutylen dagegen, das symmetrisch zwei Methylgruppen trägt, schnappt beim Dehnen, wie röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben, ziemlich bald und gut in eine gitterartige Ordnung ein[42]), besser noch fast als der Naturkautschuk mit seiner Doppelbindung in der Hauptkette und den weniger symmetrischen Methylgruppen im monomeren Rest. Beim Polyäthylen ist die Kristallisationstendenz infolge der einfachen Molekülgestalt so außerordentlich stark ausgeprägt, daß es amorph nur schwer zu erhalten ist. Gleiche Betrachtungen lassen sich auch über den polaren Typ anstellen, z. B. ist so die hohe Kristallisationstendenz bei Polyoxymethylen zu verstehen. Während Polymetakrylate beim Dehnen kaum röntgenographisch Kristallisationstendenz zeigen, läßt sich diese bei Polyvinylchlorid durch starke Reckung bzw. Walzen wiederum erreichen. Bei ersteren sind die monomeren Reste wesentlich unregelmäßiger gebaut als bei letzteren. Beim nebenvalenten Typ sorgen neben der symmetrischen Gestalt des Einzelmoleküls die Nebenvalenzstellen ohnehin besonders stark für eine strengere Ordnung in kleinen Bereichen, so daß Substanzen, die diesem Typ angehören, wie die Zellulose, die Polyamide usw. meist teilweise kristallin sind. Nur Phenoplaste sind amorph, falls man sie in diese Gruppe rechnen will. Die Art ihrer Entstehungsweise verhindert offenbar jede größere Regelmäßigkeit[43], [44]).

5. Ursachen für das unterschiedliche Verhalten.

In diesem Abschnitt sollen noch einige Zusammenhänge zwischen Assoziationstyp und verschiedenen Eigenschaften herausgestellt werden. Sie sollen verdeutlichen, wie naturgemäß die Einteilung der hochpolymeren Substanzen nach Assoziationstypen in bestimmter Hinsicht ist. Es wird dabei keineswegs auf Vollständigkeit Wert gelegt. Insbesondere können viele dieser Zusammenhänge heute erst qualitativ zusammengestellt werden. Jene Eigenschaftskomplexe, bei denen heute schon mindestens eine teilweise

[41]) F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, l. c.

[42]) R. Brill und F. Halle, Naturwiss. **26**, 12 (1938).

Inwieweit die Kristallisationstendenz bei allen diesen Substanzen als so große betrachtet werden muß, daß man sogar noch eine Parallele zur kristallinen Flüssigkeit annehmen möchte, mag dahingestellt sein.

[43]) Zusammenfassendes hierzu F. H. Müller in R. Houwink, l. c.

[44]) F. H. Müller in H. Stäger: Werkstoffe der elektrischen Isolierstoffe (Berlin 1944), im Erscheinen. Vgl. eine Arbeit über das elektrische Verhalten und die Assoziationstypen bei Hochpolymeren, in Vorbereitung. Weitere Mitteilungen folgen.

quantitative Erfassung möglich ist, sollen in Kürze getrennt behandelt werden[45]).

In mechanischer Hinsicht fällt auf, daß bei den festen Harzen die Sprödigkeit der zum ersten Typ gehörenden Substanzen im allgemeinen größer als die der zum zweiten Typ gehörigen ist. So ist Polystyrol wesentlich spröder als Polyakrylsäurederivate, wie etwa Plexiglas. In beiden Fällen hat man es mit Fadenmolekülen zu tun, und in beiden Fällen sind die Substanzen amorph. Im Falle des Polystyrols liefern die mit dem Abstand rasch abnehmenden Dispersionskräfte den Zusammenhalt, beim Plexiglas tragen wesentlich die polaren Verkopplungen bei. So werden Fehlbaustellen[46]) und thermische Spannungen beim Polystyrol leicht zu einem weiteren Reißen führen, während die auf größere Entfernungen wirkenden polaren Verkoppelungen ein mechanisch viel „zäheres" Verhalten zur Folge haben[47]).

Die kautschukähnlichen Vertreter der beiden ersten Assoziationstypen unterscheiden sich dadurch, daß wahre Kautschukelastizität leichter im Bereich der Substanzen mit reinen Dispersionskräften zu finden ist, während die dem polaren Typ angehörigen Akrylsäurederivate, Thiokolle usw. oft keine ausgeprägte Kautschukelastizität, sondern nur Hochelastizität zeigen. Das heißt, das Zurückschnellen in die ursprüngliche Gestalt erfolgt nicht rasch, sondern wesentlich behindert. Auch hieran ist der polare Charakter weitgehend schuld. Man kann es kurz so ausdrücken, daß er im Gegensatz zu den reinen Dispersionskräften, wie sie beim Naturkautschuk vorliegen, eine verhältnismäßig höhere „Mikrozähigkeit" der „Mikroflüssigkeit" zur Folge hat[48]).

Die vorgenannten Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften können zahlenmäßig nicht ganz einfach erfaßt werden, da jeweils nicht nur ein Parameter, sondern eine ganze Reihe eine Rolle spielen. Insbesondere kommt es außer auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, auf die polymerhomologe Verteilung der einzelnen Substanzen an. So kann man Polyisobutylen ebenso in Form von zähflüssigen Massen wie in der gummiartigen Form je nach der Polymerisationsgradverteilung herstellen, genau ähnlich wie sich bei den Polyakrylsäuren lederartige Konsistenz bis zum harten Glas erzeugen läßt. Oft mag ein geringer Prozentsatz an verhältnismäßig niederpolymeren Anteilen genügen, um die Konsistenz stark zu ändern. Es ist aus diesen Gründen nicht leicht, mit eindeutigen aus der Literatur zusammengestellten Tabellen das Gesagte zu unterstreichen. Hinzu kommt jedoch noch, daß bei Änderung der Temperatur ein an sich harter, fester Stoff schließlich in einen hochelastischen und sogar fast kautschukelastischen Zustand übergehen kann[49]).

Für die Lage dieses Erweichungsintervalles nun gibt es aber auch wieder offensichtliche Zusammenhänge mit den zwischenmolekularen Kräften. Bei kleinen Molekülen hat van Arkel[50]) gewisse Regeln aufgestellt, nach denen die Siedepunkte einer Flüssigkeit um so höher liegen, je mehr und je größere Partialmomente vorhanden sind. Diese Regel kann man in gewisser Weise übertragen. Die unpolaren[51]) Kohlenwasserstoffe hochmolekularer Natur zeigen sämtlich eine tiefe Einfriertemperatur, während die polaren Derivate wie Polyvinylchlorid, Plexiglas usw. erst bei höherer Temperatur erweichen[52]). Innerhalb der hochpolymeren Kohlenwasserstoffe bedingt eine Doppelbindung im monomeren Rest eine Heraufsetzung der Erweichungstemperatur, wie der Übergang von Polyisobutylen zu Polyisopren zeigt. Der Benzolring des Polystyrols mit seinen starken Dispersionskräften führt zum Heraufsetzen der Einfriertemperatur sogar auf den hohen Wert von 80°, so daß diese Substanz bei Zimmertemperatur fest ist. Sie zeigt aber oberhalb des Erweichungspunktes bekanntlich hochelastische Eigenschaften (siehe Fußnote 28, S. 71). Wenn hierbei z. B. für das Polyäthylen Ausnahmen zu bestehen scheinen, so liegt das an dem für die Assoziation eine Rolle spielenden zweiten Faktor der außerordentlich symmetri-

[45]) A. Smekal, Ergebn. exper. Naturwiss. **15**, 106 (1936); hierzu auch E. Rexer, Z. techn. Physik **20**, 97 (1939). Man kann Polystyrol und Plexiglas an der Verschiedenartigkeit der Bruchflächen z. B. deutlich unterscheiden!

[46]) So wird beim Lagern von Polystyrol ein Trübwerden, hervorgerufen durch Haarrisse beobachtet, das bei Plexiglas, Phenoplasten und Bernstein nicht eintritt.

[47]) Diese Substanzen zeigen auch meist größere elastische Hystereseschleifen (Unterschiede ähnlich wie bei magnetisch weichen und harten Eisensorten). Zur Zeit in Untersuchung.

[48]) So zeigt Polyisobutylen ein sehr weiches gummiartiges Verhalten, während Buna S, vor allem Buna N, mit den eingebauten Nitrildipolen ein wesentlich strammeres Benehmen gibt. Dies gilt unbeschadet von den weiteren Modifikationen dieser Eigenschaften durch Vulkanisation, Ruß- und sonstige Beimischungen.

[49]) Beispiel: Polystyrol. Eine quantitative Darstellung würde sich erst aus der Betrachtung der Relaxationsspektren und ihrer Variation mit der Temperatur ergeben. Die Messung solcher Spektren erfordert einen erheblichen experimentellen Aufwand. In gewissem Umfange sind derartige Versuche in Angriff genommen worden.

[50]) A. E. van Arkel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 1081 (1932).

[51]) Es kommt dabei nicht auf das Gesamtmoment, sondern auf das Partialmoment an. Vgl. später.

[52]) Wieder abgesehen von Einflüssen der polymer-homologen Verteilung.

schen Form des Moleküls, die eine starke Ordnungs-, d. h. Kristallisationstendenz zur Folge hat. Auch hier wird, wie im Falle der Lösung, erst eine quantitativ erfaßte Auftrennung in Ordnungstendenz und Kraftwirkung, d. h. letzten Endes Energie- und Entropieanteil, zur eindeutigen Einordnung führen.

Wir müssen hier nochmals kurz auf das im 2. Abschnitt schon behandelte Problem der Weichmachung zurückkommen. Wir können die äußere Weichmachung auch als eine Art Quellungsvorgang auffassen, insofern dabei aktive Weichmacher eine Rolle spielen. Inaktive Weichmacher geben leicht Entmischungserscheinungen. Aktive Weichmacher setzen die gegenseitige Assoziation der Makromoleküle herab und schieben sich als bewegliche Zwischenglieder ein. Dies gilt also nicht nur für die Trennung nebenvalenter Bindungen, sondern allgemein auch für polare Verknüpfungen. (Beispiel: Polyvinylchlorid.) Und im Falle der Dispersionsassoziation entkoppeln sie ebenfalls die Molekülketten voneinander und geben ihnen eine gewisse Bewegungsfreiheit, so daß die Sprödigkeit wesentlich herabgesetzt wird. Durch das nunmehr mögliche raschere Nachgeben auf äußere Kräfte wird das Anwachsen von Spannungen bis zu einer zum Bruch führenden Höhe vermieden. Gleichzeitig allerdings wird auch stets das Erweichungsintervall nach tieferen Temperaturen verschoben, eine technisch oft unerwünschte Erscheinung.

Es ist klar, daß eine Erweichung auch auf dem Wege erreicht werden kann, daß man die innerassoziativen Kräfte selbst herabsetzt, und zwar nicht kraß durch einen Übergang zu einer anderen Substanz, sondern dadurch, daß ein Teil der monomeren Reste durch andere ersetzt wird. Man gelangt so zur „inneren" Weichmachung durch Mischpolymerisation. In diesem Sinne sind vor allem die Mischpolymerisate zwischen Polyvinylchlorid mit Akrylsäure-Derivaten (Mipolame) zu verstehen[53]). Natürlich wirkt sich die innere Weichmachung auch in anderen Eigenschaften als nur darin aus, daß keine Entmischung mehr eintreten kann. So sind z. B. Unterschiede im dielektrischen Verhalten, das offenbar allgemein ein sehr empfindliches Reagens auf Unterschiede im Material darstellt, bekannt. Die dielektrische Dispersion verläuft anders als bei Substanzen mit äußerer Weichmachung[54]).

[53]) Auch das Gegenstück, die Härtung, ist bekannt und schon erwähnt (Nitrilgruppen im Perbunan). Daß die Quellungseigenschaften ebenfalls wesentlich durch die Mischpolymerisation geändert werden, ist bei ihrem engen Zusammenhang mit dem Assoziationstyp klar.

[54]) Würstlin, Z. Elektrochem. **48**, 311 (1942).

So bildet der Zusammenhang von Polarität und Assoziation ein besonderes Kapitel für sich, das hier wegen seiner Weitläufigkeit jedoch nicht diskutiert werden kann. Es sei hier bemerkt, daß unpolar in dem hier gebrauchten Sinne für eine hochpolymere Substanz bedeuten soll, daß das Partialmoment des einzelnen monomeren Restes klein oder null ist ($< 0{,}4$ D). Überhaupt ist es sinngemäß, wie an anderer Stelle schon gezeigt, Dipolmomente von Hochpolymeren stets auf Partialdipole zu beziehen[55]). Bei Berechnung eines Gesamtmomentes ergeben sich oft vollkommen unverständliche und meist sehr hohe Werte [z. B. Kautschuk: $\mu = 12 - 14$ D[56])]. Diese Fragen wurden bisher experimentell noch nicht mit genügender Ausführlichkeit und Genauigkeit untersucht. Meines Erachtens müßte hierbei das bei kleinen Molekülen meist zu vernachlässigende Ultrarotglied genauer diskutiert werden. Untersuchungen sind in Angriff genommen. Hierbei zeigt sich, daß man weitgehend speziell für Assoziationsverhältnisse in Flüssigkeiten gefundene Gesetzmäßigkeiten mit nur leichten Änderungen auf hochpolymere Stoffe übertragen kann. Die Diskussion dieser speziellen Eigentümlichkeiten müssen jedoch einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Auch für Parallelen zwischen der Mischbarkeit[57]) gewöhnlicher Flüssigkeiten und dem Löslichkeits- bzw. Quellungsverhalten hochmolekularer Substanzen bestehen zahlreiche Andeutungen. Genau so wie bei gewöhnlichen Flüssigkeiten vollkommen mischbar im allgemeinen nur solche von gleichem Assoziationstyp sind, besteht volle Löslichkeit für eine hochmolekulare Substanz nur im Lösungsmittel von ähnlichem Assoziationstypus. So ist Polystyrol in Wasser unlöslich, in Alkoholen kaum quellbar, in Äther stärker quellbar und in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff voll, d. h. molekulardispers löslich. Das Umgekehrte gilt vom Polyvinylalkohol. Bei den Polyvinyläthern nimmt die Wasserlöslichkeit ab bzw. hört auf mit einem Anwachsen des Kohlenwasserstoffrestes: So ist der Polyvinylmethyläther voll wasserlöslich, der Polyvinylisobutyläther läßt sich dagegen

[55]) Sakurada und Lee, Kolloid-Z. **82**, 67 (1938); F. H. Müller, Kolloid-Z. und Ergebn. d. exakt. Naturwiss., l. c.; ETZ **59**, 1155, 1176 (1938), sowie F. H. Müller in H. Stäger, Werkstoffkunde der elektrischen Isolierstoffe (Berlin, erscheint demnächst).

[56]) Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 67 (1935).

[57]) Insbesondere, wenn die Mischbarkeit nicht dem Äußeren nach beurteilt wird, sondern an Hand empfindlicherer Eigenschaften untersucht wird. Man vergleiche hierzu das weiter unten angegebene Verhalten von Alkohollösungen für die Molpolarisation und das früher über die „molekulare" Entmischung von Substanzen Gesagte.

nicht mehr in Wasser, umgekehrt aber in organischen Flüssigkeiten lösen[58]). Die hier angeschnittenen Gesichtspunkte lassen übrigens die von Moll[59]) aufgestellten interessanten Zusammenhänge von Löslichkeit, Dipolmoment und Oberflächenspannung verstehen. Man wird hierzu nur einen Übersetzungsschlüssel zwischen den makroskopisch meßbaren Größen der Oberflächenspannung und der Dielektrizitätskonstante einerseits zu molekularen Begriffen der zwischenmolekularen Kräfte andererseits finden müssen. Hinzu kommt jedoch bei allen Lösungs- und Quellungsvorgängen wieder, daß außer den durch die gegenseitige Absättigung von Kräften verursachten energetischen Wechselwirkungen stets die Auswirkungen hinzukommen, die auf dem Entropieprinzip beruhen. Auch diese Diskussion im einzelnen soll einem späteren Aufsatz vorbehalten bleiben.

Zum Schluß sei jedoch noch kurz hingewiesen auf ein sehr charakteristisches Analogon zu den Verhältnissen bei einfachen Flüssigkeiten im Hinblick auf die Entassoziation.

Erläutern wir sie zunächst an einem niederpolymeren Beispiel! Mischt man Alkohole mit verschiedenen dipollosen Flüssigkeiten, so erhält man im allgemeinen bestimmte Assoziationseffekte, die den oben erwähnten K. L. Wolfschen entsprechen. Bei bestimmten Messungen, besonders bei dielektrischen, drückt sich dieser Assoziationstyp in einer charakteristischen wellenförmigen Abhängigkeit, der sogenannten Molekularpolarisation, von der Konzentration aus[60]). Diese Abhängigkeit variiert jedoch mit dem gewählten Lösungsmittel und man kann sogenannte Lösungsmittel finden, die die Kurve der Molekularpolarisation so stark ändern, daß die

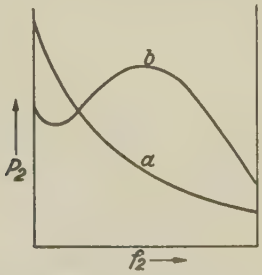


Fig. 8. Molekularpolarisation P_2 als Funktion der Konzentration f_2 bei van Arkelschem (a) und K. L. Wolfschem (b) Typ.

[58]) Dies ist der Wirkung des vergrößerten Kohlenwasserstoffrestes C_4H_9 an der Äthergruppe und der damit verbundenen weitgehenden Abschirmung des Ätherdipols zuzuschreiben.

[59]) H. Moll, Kolloid-Z. **77**, 85 (1936), daselbst weitere Literatur; Kolloid-Z. **85**, 335 (1938) und Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939).

[60]) Siehe z. B. schon in P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), 49.

Wellung verschwindet und unter Umständen die Kurven ähnlich den beim van Arkelschen Typ üblicherweise gefundenen aussehen. Diese Lösungsmittel setzen also durch ihre eigenen Kraftfelder und der Wirkung auf die Felder der Alkoholmoleküle die Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen des Alkoholes so stark herab, daß der Assoziationstyp vollkommen von einen Extrem (K. L. Wolf-Typus) nahezu zum anderen (van Arkel-Typ) variiert.

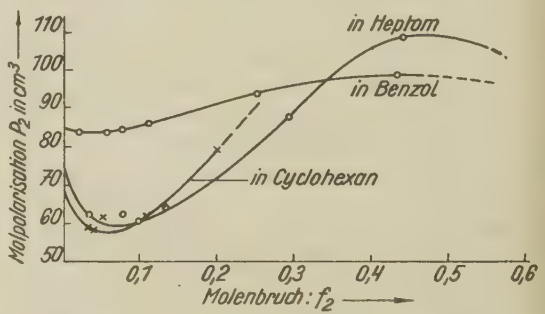


Fig. 9. Molekularpolarisation von n-Butylalkohol in verschiedenen Lösungsmitteln, aufgetragen als Funktion der Konzentration f_2. Man erkennt die entassoziierende Wirkung des Benzols gegenüber den anderen Lösungsmitteln Heptan und Cyklohexan. [2-5-Dimethylpyrazin als Lösungsmittel gibt Fortfall der Wellung und der allerdings polare, jedoch bei vorsichtigem Gebrauch ebenfalls als Lösungsmittel für Dipolmessungen verwendbare Äthyläther gibt einen van Arkelschen Kurventyp (Literatur bei Müller und Mortier loc. cit.).]

Ganz ähnliche Erscheinungen vor allem auch bei anderen Eigenschaften lassen sich auf dem Gebiet der Hochpolymeren zeigen. So kann man durch geeignete Quellung mit Lösungsmitteln von starker entassoziierender Wirkung, gegebenenfalls mit Salzlösungen, die nebenvalente Assoziation bei Zellulose so stark herabsetzen, daß im gequollenen Zustand die Zellulose kautschukähnliche Eigenschaften bekommt. Man kann sie dann reversibel und sehr hoch dehnen. Auf dieser Basis sind die sehr interessanten Arbeiten von P. H. Hermans zu verstehen[61]). Aber auch die Lieserschen wasserlöslichen Zellulosen[62]) lassen sich auf diese Art diskutieren. Durch einen geeigneten Trick, bei denen Lieser die stark entassoziierende Wirkung von gewissen Lösungsmitteln ausnutzt, wird die nebenvalente Assoziation der Zelluloseketten aufgetrennt. Daß entassoziierende Lösungsmittel wird hiermit durch Auswaschen vorsichtig durch reines Wasser ersetzt. Diese nunmehr wassergelöste Zellulose ist allerdings labil. Sie hat die Eigenschaft, daß, wenn irgendwelche Glukoseringe bei der dauernden thermischen Diffusion gelegentlich einander nahe kommen, diese sich wieder nebenvalent irreversibel zusammenschließen. Auf diese Weise erhält man die Erklärung für die zeitliche In-

[61]) S. Fußnote 22.

[62]) T. H. Lieser, z. B. Kolloid-Z. **98**, 142 (1942).

stabilität dieser wassergelösten Zellulosen, insbesondere auch für das sehr beschleunigte Ausfällen bei höheren Temperaturen, sogar für das Erinnerungsvermögen an den vorherigen Zusammenhalt, der zur Diskussion über die Frage „von nur mizellaren" Lösungen aber nicht bei Zellulose durch Lieser geführt hat. Man würde dann sagen müssen, daß die vorsichtige Ersetzung des stark wirkenden Lösungsmittels durch Wasser gewisse Zusammenhänge erhält. Beim Wiederausflocken finden sich dann infolge einiger erhaltener Vernetzungspunkte die Molekülketten weitgehend in ihre alte Lagerung zurück.

Allgemeine Schlußbemerkungen.

Im vorliegenden Aufsatz sollte dem bisherigen Haupteinteilungsprinzip der hochpolymeren Substanzen nach ihrem Hauptvalenzbindungstyp ein zweites Einteilungsprinzip nach den zwischen den Kettenteilen bestehenden Assoziationstendenzen zur Seite gestellt werden. Dieses zweite, mit dem ersten sich teilweise überschneidende gleichgeordnete Einteilungsprinzip gestattet in mancher Hinsicht eine eindeutigere Unterteilung in Gruppen von hochpolymeren Substanzen nach besonders typischen Eigenschaften. Ein Gesamtverständnis jedoch ist nur bei Berücksichtigung beider Einteilungsprinzipien zu erreichen. Es ist ja gerade die Berücksichtigung der gleichzeitigen Ordnung nach verschiedenen Gesichtspunkten das allgemein Erschwerende und Komplizierende bei allen Fragen der hochpolymeren Struktur, eine Tatsache, die übrigens der kolloide Zustand mit dem flüssigen gemeinsam hat und die bedingt, daß man heute — vor allem wegen der noch fehlenden mathematischen Erfassung dieser „geordneten Unordnung"[63]) — noch so relativ wenig exakte Physik auf dem Gebiete der beiden Stoffgruppen im Gegensatz zu den Gasen und Kristallen treiben kann. Dabei scheint mir, daß die Lage im Falle der Kolloide zwar äußerlich komplizierter erscheint, weil bei ihr die Einstellung der Gleichgewichtszustände langsam vor sich geht. Gerade diese Tatsache aber gibt die Möglichkeit, gewisse Vorgänge an Kolloiden aufzudecken, die dann umgekehrt zu besseren Einblicken in den Charakter des flüssigen Zustandes führen [Umstätters Arbeiten über die Turbulenz[64])].

Zusamenfassung.

Der bisher üblichen Einteilung der makromolekularen Substanzen nach der Art ihrer Hauptvalenzbindungen in Linear-, Sphäro-Kolloide, Netze usw. wird eine Einteilung nach ihrem Assoziationstyp gegenübergestellt. Als Assoziation wird hierbei die Wechselwirkung der monomeren Bausteine aufeinander betrachtet, eine Definition, die eine organische Erweiterung des bei niedermolekularen Substanzen üblichen Begriffes in sich birgt. Es zeigt sich, daß die hierdurch entstehende Aufteilung der hochmolekularen Substanzen in engster Weise übereinstimmt mit einer Aufteilung in Stoffgruppen von bestimmten Eigenschaften, z. B. in kautschukelastische Stoffe, typische Filmbildner, ausgesprochene Fasersubstanzen usw. Weitere Präzisierung und Vervollständigung dieser Betrachtungen über Assoziation bei Hochpolymeren sind geplant.

[63]) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **104**, 161 (1943).
[64]) H. Umstätter, Kolloid-Z. **70**, 285 (1935).

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld.

Zur Theorie des Quellungsvorganges an Gelen.

Die Gelstruktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose, II.[1])

Von A. Matthes (Dessau). (Eingegangen am 9. Juni 1944)

In der vorausgehenden Arbeit wurden die Bedingungen erörtert, die zu einem verschiedenen Quellwert der Viskosefasern führen. Dabei handelt es sich sowohl um die Beeinflussung des Quellwertes, der dem frisch koagulierten Faden eigen ist, als auch um die Veränderung des Quellwerts dieses Fadens durch nasse Nachbehandlung und beim Trocknen, ferner um die Weiterveränderung des Quellvermögens nach dem Trocknen.

Hierbei ergab sich die grundlegende Erkenntnis, daß die Synärese des Hydratzellulosegels mit dem Spinnvorgang keineswegs beendet ist, sondern vor allen Dingen beim ersten Trock-

[1]) E. Hubert, A. Matthes, K. Weisbrod, Kolloid-Z. **98**, 173 (1942), gaben unter diesem Titel einen ersten Bericht über den anläßlich der Kelheimer Tagung von 1941 durch E. Hubert dargebotenen Vortrag, der sich hauptsächlich auf bereits 1932/33 vorhandene Forschungsergebnisse des hiesigen Laboratoriums stützte. Da die vorliegende ergänzende Arbeit über den Inhalt dieses Vortrags hinausgeht, indem sie den gegenwärtigen Stand unserer Forschung berücksichtigt, wird diesem Umstand durch den angeführten Obertitel Rechnung getragen.

nungsprozeß noch beträchtlich fortschreitet, ferner, daß dieser Vorgang in kleinen Beträgen sich bei jedem erneuten Passieren des Naßtrockenstadiums weiter fortsetzt, so daß also auch bei der Zellwollfaser im Gebrauch eine dauernde geringe Verschiebung des Quellvermögens eintritt.

Während der Quellwert der frisch koagulierten Viskosefaser je nach den Bedingungen normalerweise zwischen 125 und 175 liegt (frisch koagulierte Kupferseidefaser, sowie nach dem Trichterverfahren gesponnene Viskosefaser liegen über 250), sinkt der Quellwert nach dem ersten Trocknen je nach den Bedingungen auf 75—105. Bei den höheren Werten bewirkt wiederholtes Trocknen noch sehr kräftige Verschiebungen nach unten, während bei den bereits niederen Werten die Veränderungen dabei geringer sind. Im allgemeinen beobachtet man nach sehr zahlreich wiederholten Trocknungen (z. B. 25- oder 50-malige Wäsche) Quellwerte von ca. 65, jedoch selten unter 60. Durch Dämpfen[2]), insbesondere mit wasserfreiem Ammoniak, kann man den Quellwert der Hydratzellulosefasern in kurzer Zeit bis auf ca. 50 senken. Noch niedere Werte wurden nicht beobachtet. Dabei ist zu bemerken, daß der Quellwert der Baumwolle bei 43—45 liegt.

Im Vergleich zu dem stabilen Quellwert der Baumwolle wurde diesem niedersten Quellwert von ca. 50 der Hydratzellulose in der vorangegangenen Arbeit die Rolle des eigentlichen Quellwerts dieser Substanz zugesprochen, welche Beurteilung in der vorliegenden Abhandlung eine ausführliche Begründung erfährt. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen alle höheren Quellwerte, die man an Hydratzellulosefasern beobachtet, infolge ihrer Instabilität nur als mehr oder weniger flüchtige Durchgangsstadien auf dem Wege zum Synärese-Endpunkt des regenerierten Zellulosegels, wobei die Passage dieses Zwischenzustandes davon abhängt, wie oft, wie lange und bei welcher Temperatur das Gel aus dem Zustand der „Trockenstarre", den es im normal trockenen Zustand besitzt, herauskommt. Diese Verhältnisse lassen die Frage nach den inneren Ursachen des Zustandekommens des Quellwertbetrages als äußerst interessant erscheinen, welchem Problem die vorliegende Arbeit besonders gewidmet ist.

I. Die Quellung als Spezialfall der Adsorption.

Die erstaunliche und im folgenden noch näher auszuführende Tatsache, daß das geschilderte variable Quellvermögen der Hydratzellulose auf die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Fasern praktisch ohne Einfluß ist, bot einen starken Anreiz zur allgemeinen Untersuchung des Problems der Quellung, das zwar schon von verschiedenen Seiten bearbeitet worden ist, über das sich aber noch keine allgemein anerkannte Theorie hat ausbilden können. Besonders hat hierzu Katz[3]) ein umfangreiches Tatsachenmaterial zusammengetragen, wobei er eine außerordentliche formale Analogie zwischen der Wasseraufnahme quellender Körper und der Wasseraufnahme konzentrierter Lösungen, wie z. B. Schwefelsäure- oder Phosphorsäure, feststellte. Dieser Autor betrachtet den Vorgang der Quellung als eine Lösung des Quellmittels in dem quellenden Körper.

Diese Anschauungsweise möchten wir nicht durchweg ablehnen, wie aus unserer eigenen, im folgenden entwickelten Theorie hervorgeht, jedoch halten wir sie für zu einseitig. Die Quellung ist nicht nur die Ausbildung einer festen Lösung, sondern es sind offenbar mehrere Vorgänge vorhanden, die sich zu dem Gesamtphänomen zusammenschließen. Im besonderen erscheint uns die Quellung als Spezialfall einer viel allgemeineren Erscheinung, nämlich der Adsorption.

Auf eine Ähnlichkeit von Quellung und Adsorption ist bereits von Freundlich hingewiesen worden. Wir möchten unsere Auffassung jedoch wesentlich bestimmter und in dem Sinne aussprechen, daß der Wasseraufnahme der Hydratzellulose die analogen Ursachen zugrunde liegen, wie z. B. der Wasser- oder Gasadsorption der Aktivkohle, nur daß im ersten Falle ein zusätzliches Moment hinzukommt, das zu der eigentlichen „Quellung", d. h. Volumenzunahme führt, die bei der Adsorption an Tierkohle fehlt.

II. Die Adsorptionsisotherme der aktiven Kohle.

Bereits die Adsorption ohne Quellung denkt man sich, wie die einschlägige Literatur[4]) zeigt, aus zweierlei Ursachen zustande gekommen, soweit es sich um Aufnahme von Gasen und Dämpfen handelt. Während man bei niederen und mittleren Drucken das Phänomen als soge-

[2]) Zutreffende Bemerkungen über den Einfluß des Wasserdämpfens auf die Quellfähigkeit der Kunstseide finden sich auch in der Dissertation von K. Risch, Textilinstitut St. Gallen (1930): „Über die Beziehungen zwischen der Färbbarkeit der Viskosekunstseide und ihren anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften." Der Verfasser ist jedoch nicht zu den allgemeinen Zusammenhängen vorgedrungen. Merkwürdigerweise ist die niedergelegte Beobachtung über ein Jahrzehnt im Fachkreis unbeachtet geblieben. Wir bekamen erst vor kurzem durch eine private Mitteilung von Herrn Direktor J. C. Funke, V.G.F., von dieser Arbeit Kenntnis.

[3]) Katz, Kolloid-Beih. 9, 1 (1915).

[4]) Vgl. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), u. a. S. 157 und 267 ff.

nannte echte Adsorption anspricht, d. h. als Funktion einer inneren Oberfläche, tritt bei höheren Drucken, welche sich dem Sättigungsdruck des Dampfes nähern, eine zusätzliche Flüssigkeitsaufnahme dadurch auf, daß der Dampf sich in den Kapillaren der Substanz zu kondensieren beginnt, was man als Kapillarkondensation bezeichnet. Dadurch erklärt man die eigentümliche s-förmige Gestalt der Adsorptionsisotherme, die sich bei einer Darstellung der Adsorption bis zum Sättigungsdruck ergibt.

An dem Fall der SO_2-Adsorption an Kohle bei —10°, für den sich eine Adsorptionsisotherme bei Williams[5]) findet (Fig. 1), seien die herrschenden quantitativen Verhältnisse gestreift, die später bei der Besprechung der Adsorptionsisotherme der Hydratzellulose gegen Wasserdampf zum Ausgangspunkt genommen werden.

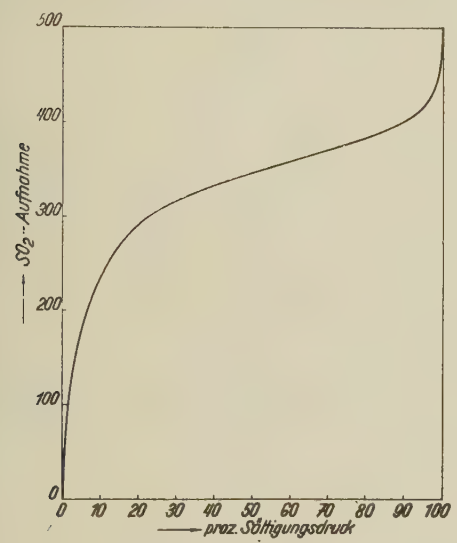


Fig. 1. Adsorptionsisotherme SO_2 auf Kohle.

Soweit die Aufnahme von SO_2 durch die Aktivkohle eine echte Adsorption vorstellt, muß erwartet werden, daß die aufgenommenen Beträge bei steigendem SO_2-Druck einer geltenden Adsorptionsgleichung gehorchen. Für diese Prüfung sei die bekannte Langmuirsche Adsorptionsformel herangezogen, welche den Vorzug besitzt, theoretisch weitgehend begründet zu sein:

$$A = \frac{a\,b\,p}{1 + b\,p}. \qquad (1)$$

Hierbei bedeutet A die jeweils beim herrschenden Druck p aufgenommene Adsorbatmenge. Die Adsorptionskonstante a bezeichnet den Grenzwert der Sättigung bei steigendem Druck, während die Konstante b die bei Druckanstieg erfolgende Annäherung der Adsorbatmenge an den Sättigungsbetrag reguliert.

Stellt man nicht die Adsorbatmenge A, sondern das jeweilige Verhältnis $\left(\frac{p}{A}\right)$ in Abhängigkeit vom Druck dar, so muß man bekanntlich bei Gültigkeit der Langmuirschen Formel eine Gerade bekommen, da dieselbe sich umformen läßt in

$$\left(\frac{p}{A}\right) = \frac{1}{a\,b} + \frac{1}{a}\,p.$$

Aus dem Ordinatenabschnitt $\left(\frac{1}{a\,b}\right)$ und dem Richtungstangens $\left(\frac{1}{a}\right)$ dieser Geraden lassen sich a und b selbst unmittelbar errechnen.

Stellt man die Adsorption der SO_2 an Aktivkohle in den Koordinaten $\left[\left(\frac{p}{A}\right), p\right]$ dar, so erhält man für das gesamte Druckgebiet den in Fig. 2

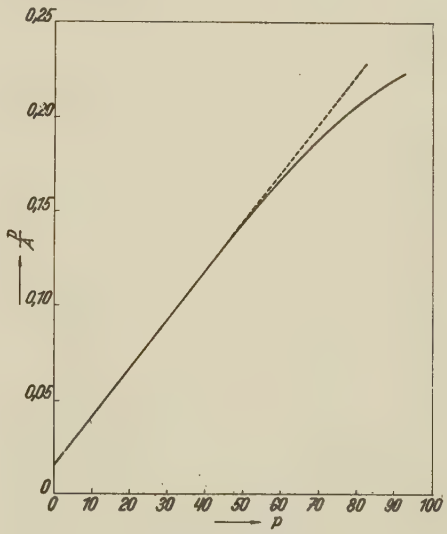


Fig. 2. SO_2-Aufnahme in $\left(\frac{p}{A}, p\right)$-Darstellung.

wiedergegebenen Verlauf. Man erkennt, daß diese Adsorption bis zu einem Relativdruck von ca. 50 Proz. des Sättigungsdruckes tatsächlich der Langmuirschen Formel gehorcht, indem die $\left(\frac{p}{A}\right)$-Darstellung bis dahin linear verläuft. Mit Hilfe der aus dieser Geraden ermittelten Adsorptionskonstanten a und b läßt sich der theoretische Verlauf der reinen Adsorption bei dem Vorgang auch für dasjenige Druckgebiet konstruieren, welches durch Kapillarkondensation gestört ist (Fig. 3). Die jeweilige Ordinatendifferenz zwischen dieser Kurve der reinen Adsorption und der experimentellen Adsorptionskurve ergibt den Verlauf der Kapillarkondensation mit steigendem

[5]) A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 37, 161 (1916/17).

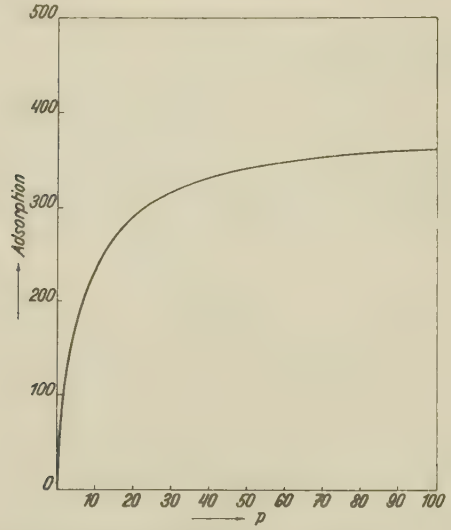


Fig. 3. Reine Adsorption bei SO_2-Aufnahme der Kohle.

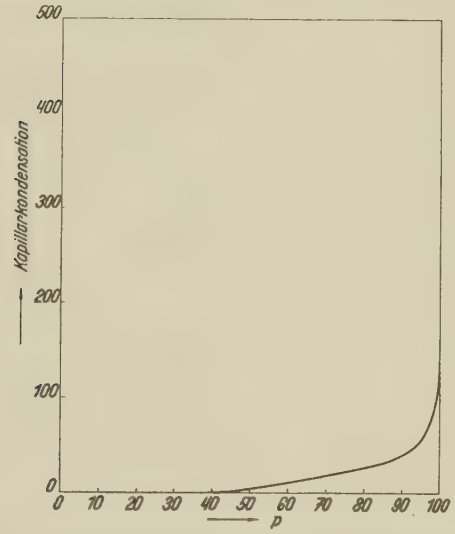


Fig. 4. Kapillarkondensation bei der SO_2-Aufnahme der Kohle.

Druck, welche aufwärts 50 Proz. zunächst kleinere Werte, mit Annäherung an den Sättigungsdruck ins Gewicht fallende Beträge erreicht (Fig. 4).

III. Die Adsorptionsisotherme der Hydratzellulose.

Die Adsorptionsisotherme der Hydratzellulose gegen Wasserdampf bzw. Feuchtluft, wie sie an Kunstseide von verschiedenen Forschern ermittelt worden ist, wurde mit Hilfe des eben geschilderten Zerlegungsverfahrens einer entsprechenden rechnerischen Analyse unterworfen.

Wie bekannt, sind die Verhältnisse hier zunächst dadurch undurchsichtiger, daß zwei verschiedene solcher Isothermen erhalten werden, je nachdem, ob man von trocknen oder angefeuchteten Fasern ausgeht: die eigentliche Adsorptionskurve und die Desorptionskurve, ein Umstand, den man als Hysteresiserscheinung deutet und auf den noch zurückzukommen sein wird. Beide Fälle werden in den Kreis unserer Betrachtung gezogen.

Im deutschen Fachkreis ist am bekanntesten die Adsorptionsisotherme von Obermiller[6]). Später hat der Engländer Urquhart[7]) ein außerordentlich reichhaltiges Material zu diesem Gegenstand zusammengetragen und insbesondere Kunstseidefasern verschiedener Herkunft miteinander verglichen, wobei sich gewisse Unterschiede ergaben. Da sich dieselben aber in mäßigen Grenzen halten, machten wir hier von der Möglichkeit Gebrauch, durch Mittelung der zahlreich festgestellten Einzelkurven sowohl für den Fall der Adsorption als auch Desorption eine besonders zuverlässige, d. h. das Grundsätzliche zeigende Durchschnittskurve zu berechnen, die für unsere auf das Typische gerichtete Betrachtung besonders geeignet erschien. Die dabei aus den Urquhartschen Daten erhaltenen Werte sind in Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 5 dargestellt. Die Zahlen enthalten auch die Wasseraufnahme bei 100 Proz. relativer Feuchtigkeit. Diese Beträge stammen nicht aus der Urquhartschen Arbeit, sondern sind nach einem besonderen Rechenverfahren extrapoliert, worauf noch eingegangen wird.

Die allgemeinen Proportionen der beiden Sorptionskurven der Hydratzellulose sind anders als bei der Adsorptionsisotherme der Aktivkohle. Die Adsorptionsseite erscheint viel weniger aus-

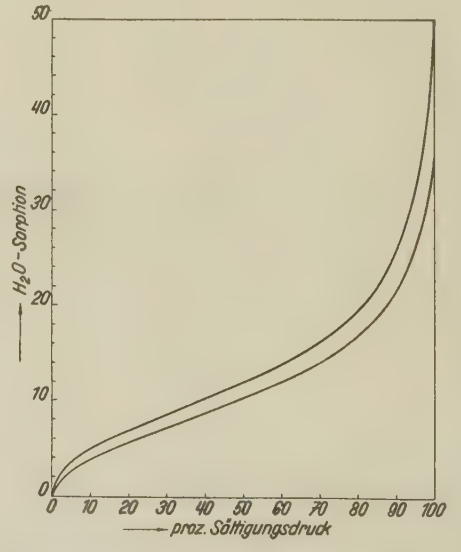


Fig. 5. Adsorptions- und Desorptionsisotherme der Hydratzellulose.

[6]) Obermiller, Z. angew. Chem. **39**, 46 (1926).
[7]) A. R. Urquhart und N. Eckersall, Shirley Institute Memoirs **11**, 75 (1932).

Tabelle I.

Relative Feuchtigkeit	Adsorption	Desorption
5	2,60	3,52
10	3,80	4,95
15	4,76	6,00
20	5,63	6,94
25	6,49	7,78
30	7,26	8,59
35	8,00	9,42
40	8,75	10,32
45	9,52	11,04
50	10,27	11,94
55	11,10	12,77
60	11,97	13,78
65	12,90	14,82
70	13,99	16,06
75	15,26	17,54
80	16,80	19,39
85	18,73	21,82
90	21,50	25,45
95	26,04	32,13
100	35,27	49,60

geprägt als die Seite der Kapillarkondensation, während bei der Aktivkohle das Verhältnis umgekehrt ist. Dieser Gegensatz gilt bis zu einem gewissen Grade allgemein für die quellbaren Stoffe und vielleicht hat hierin lange Zeit ein Hindernis bestanden, die Quellung als einen Spezialfall der Adsorption zu betrachten. Außer diesem mehr äußerlichen Moment ergibt sich aber bei dem Versuch einer rechnerischen Zerlegung der Sorptionsisothermen der Hydratzellulose nach dem Muster des vorangehenden Kapitels der Befund, daß der Verlauf dieser Isothermen auch bei den niedersten Relativdrucken nicht der Adsorptionsgleichung zu gehorchen scheint. Dies zeigen die beiden $\left(\frac{p}{A}, p\right)$-Darstellungen in Fig. 6, die auch vom Druck 0 an deutlich einen geradlinigen Verlauf vermissen lassen.

Selbst wenn man unterhalb 10 Proz. relativer Feuchtigkeit ein praktisches Erfülltsein der Adsorptionsgleichung annehmen wollte, so würde man zu den Annahmen gezwungen sein, daß die Kapillarkondensation bei dem Hydratzellulosegel schon bei außerordentlich niedrigen Drucken beginnt, ferner daß unter Sättigungsverhältnissen 90 Proz. des aufgenommenen Wassers Kapillarkondensationswasser vorstellt, was beides unwahrscheinlich ist.

Hier setzt nun unsere Theorie ein, die in der Annahme besteht, daß außer der echten Adsorption und der Kapillarkondensation noch eine weitere Komponente der Wasseraufnahme bei der Sorption des Hydratzellulosegels besteht. Von dieser Komponente ist zu fordern, daß bei ihrer Berücksichtigung

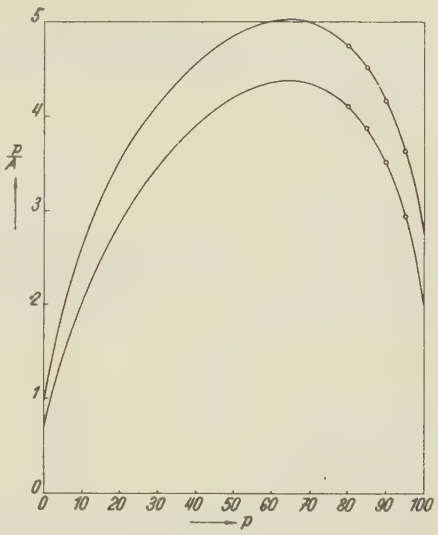


Fig. 6. Sorption der Hydratzellulose in $\left(\frac{p}{A}, p\right)$-Darstellung.

1. der in Rechnung zu ziehende Anteil für Kapillarkondensation erst jenseits 40—50 Proz. relativer Feuchtigkeit in Erscheinung tritt,

2. unterhalb dieses Gebietes das Funktionieren einer echten Adsorptionsmechanik nachgewiesen werden kann,

3. im Sättigungszustand der Sorption der Anteil der Kapillarkondensation zur Gesamtwasseraufnahme in einem nicht unwahrscheinlichen Verhältnis steht.

Offenbar muß zur Einhaltung dieser Forderungen die fragliche Komponente sich auf alle Druckgebiete erstrecken und wirksam sein. Deshalb zogen wir in Betracht, daß es sich hier um eine Art „Lösungswasser" handelt, welches wir uns ursprünglich in den Mizellen des Gels lokalisiert dachten, während wir das Adsorptionswasser in die Oberfläche der Mizellen und das Kapillarkondensationswasser zwischen die Mizellen verlegten.

Für einen solchen Lösevorgang muß man annehmen, daß sich nach dem Verteilungsgesetz die Konzentration der gelösten Komponente im Gel dadurch regelt, daß das Konzentrationsverhältnis in den beiden Phasen Gel/Luft dauernd konstant ist, d. h. das jeweilig vorhandene Lösungswasser ist der relativen Feuchtigkeit der überstehenden Luft proportional. Demnach käme für den funktionellen Verlauf der Summe der Beträge von Adsorptionswasser und Lösungswasser die Formel

$$A = \frac{abp}{1+bp} + kp$$

in Frage. Auf Grund dieser Formel nahmen wir bereits im Jahre 1932/33 an der Obermillerschen Kurve eine Zerlegung in Adsorptionswasser, Lösungswasser und Kapillarkondensa-

tionswasser vor. Für die aus den Urquhartschen Daten gewonnenen beiden Sorptionskurven findet sich die entsprechende Zerlegung im folgenden Abschnitt.

IV. Die rechnerische Zerlegung der Sorptionskurven.

Unsere rechnerische Untersuchung besteht in der Nachprüfung, ob und wie weit vom Nullpunkt aus gerechnet die Sorptionskurven sich durch eine Gleichung von der Form

$$A = \frac{a\,b\,p}{1 + b\,p} + k\,p, \qquad (2)$$

deren Konstanten a, b und k festzulegen sind, wiedergeben lassen.

Am eindruckvollsten gestaltet sich eine solche Nachprüfung, wenn man durch eine Abänderung der Variablen die vorliegende Formel in eine lineare Beziehung verwandelt, wie es für die einfache Langmuirsche Formel bereits vorgeführt wurde. Die Lage der experimentellen Punkte auf einer Geraden läßt sich besonders gut verfolgen und beurteilen.

Ist (A_0, p_0) ein zuverlässiges Wertepaar der experimentellen Beobachtung, so läßt sich das Gesetz (2) in die Form bringen[8]):

$$\left[\frac{p - p_0}{A - A_0}\right] = \left[\frac{1 + b\,p_0}{a\,b^2}\right] + \left[\frac{1 + b\,p_0}{a\,b}\right] \cdot p.$$

Wir müssen also an Stellen der Adsorbatmenge A den Differenzenquotienten $\left(\frac{p - p_0}{A - A_0}\right)$ in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit p darstellen, um durch eine Linearität der experimentellen Punkte die Gültigkeit der Formel (2) prüfen zu können. Wählen wir für A_0, p_0 die dem Nullpunkt am nächsten liegenden Werte in Tabelle I, so ergeben sich für die neue Variable bei Adsorption und Desorption die in Tabelle II aufgeführten Werte, deren Verlauf in Fig. 7 dargestellt ist.

Man erkennt, daß bis zu einer relativen Feuchtigkeit von ca. 50 Proz. dieser Verlauf ein ausgezeichnet geradliniger ist, woraus wir die Anwendbarkeit unseres Zerlegungsverfahrens folgern. Unter Einbeziehung sämtlicher in Tabelle I enthaltenen Punkte bis $p = 50$ errechneten wir unter Zuhilfenahme der Methode der kleinsten Quadrate folgende Konstanten für die Gl. (2):

Adsorption $a = 3{,}17$ $b = 0{,}2876$ $k = 0{,}147$
Desorption $a = 4{,}47$ $b = 0{,}3214$ $k = 0{,}153$

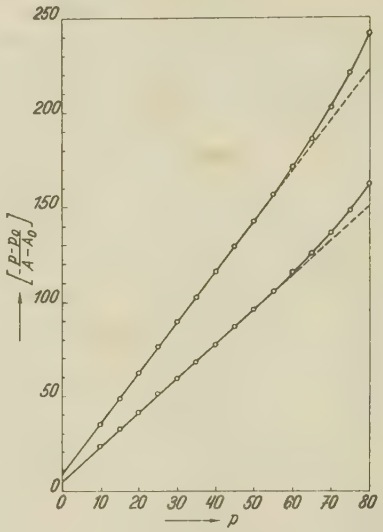


Fig. 7. Sorptionsisothermen in $\left(\frac{p - p_0}{A - A_0}, p\right)$-Darstellung.

Tabelle II.

Relative Feuchtigkeit p	Adsorption $\frac{p - p_0}{A - A_0}$	Desorption $\frac{p - p_0}{A - A_0}$
5	—	—
10	35,7	23,9
15	49,3	32,9
20	62,9	42,0
25	76,8	50,9
30	89,9	59,9
35	102,9	69,0
40	116.2	78,0
45	129,7	87,2
50	143,0	96,7
55	157,1	106,0
60	171,6	116,0
65	186,6	126,1
70	203,1	137,0
75	221,1	148,9
80	241,9	162,5

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischer Kurve und tatsächlicher Sorptionsisotherme ist aus Tabelle III und Fig. 8 erkennbar, wo die ausgezogenen Kurven die für die jeweilige relative Feuchtigkeit geltende Summe von Adsorptionswasser und Lösungswasser bedeuten. Das im höheren Druckgebiet auftretende Kapillarkondensationswasser, das dort ein Divergieren von theoretischer und tatsächlicher Kurve hervorruft, ist in Tabelle III aufgeführt und gesondert in Fig. 9 dargestellt.

[8]) Hinweise hierüber im Handbuch für Mathematische Statistik, H. L. Rietz (Leipzig 1938), 82. Wir machen auf diese im chemischen Fachbereich vielleicht nicht allgemein bekannten rechnerischen Verhältnisse aufmerksam, weil die Gleichungsform (2) im chemischen Schrifttum schon früher aufgetaucht ist (Viskositätskonzentrationsformel von Fikentscher) und Gl. (2) als erweiterte Adsorptionsformel künftig Bedeutung erlangen dürfte. Die Darstellung als lineares Gesetz erlaubt bekanntlich eine besonders einfache Anwendung der Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Quadrate) und damit eine sorgfältige Auswertung der Beobachtungsresultate.

Fig. 8. Summe von Adsorptions- und Lösungswasser.

Fig. 9. Betrag der Kapillarkondensation bei der Sorption.

Tabelle III.

Relative Feuchtigkeit	Adsorption		Desorption		Kapillarkondensation	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	Adsorption	Desorption
5	2,60	2,60	3,52	3,52		
10	3,80	3,82	4,95	4,94		
15	4,76	4,77	6,00	5,99		
20	5,63	5,63	6,94	6,92		
25	6,49	6,44	7,78	7,80		
30	7,26	7,24	8,59	8,63		
35	8,00	8,01	9,42	9,45		
40	8,75	8,77	10,32	10,25		
45	9,52	9,53	11,04	11,05		
50	10,27	10,29	11,94	11,84		
55	11,10	10,94	12,77	12,62	0,16	0,15
60	11,97	11,78	13,78	13,41	0,19	0,37
65	12,90	12,53	14,82	14,19	0,37	0,63
70	13,99	13,28	16,06	14,96	0,71	1,10
75	15,26	14,02	17,45	15,74	1,24	1,80
80	16,80	14,75	19,39	16,52	2,05	2,87
85	18,73	15,49	21,82	17,28	3,24	4,54
90	21,50	16,24	25,45	18,05	5,26	7,40
95	26,04	16,96	32,13	18,83	9,08	13,30
100	35,27	17,71	49,60	19,60	17,56	30,00

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß die Inrechnungstellung einer Lösungskomponente bei der Sorption tatsächlich das Vorhandensein einer echten Adsorptionsmechanik im unteren bis mittleren Druckgebiet offenbart und Beträge, welche für die Kapillarkondensation abzusetzen sind, erst beim Überschreiten des mittleren Druckgebietes auftreten.

Das Verhältnis des Wasserbetrages, der im Sättigungszustand mit der Hydratzellulose in unmittelbaren Kontakt tritt, zum gleichzeitig vorhandenen Kapillarkondensationswasser wird dadurch bei der Adsorptionsisotherme mit ca. 1:1, bei der Desorptionsisotherme mit ca. 2:3 wiedergegeben, während es ohne unsere Annahme unwahrscheinlicherweise bei 1:9 zu liegen schien.

V. Verbesserte Vorstellung über die Sorptionskomponenten.

Wir möchten es nicht als einen bloßen Zufall auffassen, daß es durch eine mathematische Zerlegung gelingt, die Sorptionsbeträge der Hydratzellulose funktionell in solcher Weise zu unterteilen, daß sie als Ergebnis von reinen, physikalischen wohlbekannten Einzelvorgängen

Adsorption,
Lösung,
Kapillarkondensation

aufgefaßt werden können, halten vielmehr Adsorptionswasser, Lösungswasser und Kapillarkondensationswasser für reale Komponenten des Vorgangs. Dabei ist es nicht notwendig, die Lokalisation dieser Komponenten, wie wir es anfänglich getan haben, mit Hilfe des Mizellbegriffes vorzunehmen, der in der Fachwelt in einer gewissen Wandlung begriffen ist, es genügt, sich auf eine rein formale Charakteristik zu beschränken.

Stellt man sich den Sorptionsvorgang in zeitliche Etappen aufgelöst vor, so erscheint als Primärvorgang die Aufnahme des Lösungswassers. Das Wasser verteilt sich zwischen den beiden Phasen Gel/Luft so, daß das Verhältnis der Konzentration konstant bleibt. Das Lösungswasser muß sich dadurch auszeichnen, daß es nicht punktuell festliegt, sondern innerhalb der Gelphase vagabundieren kann, als notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit des Verteilungsgesetzes. Diesem fluktuierenden Wasser steht gegenüber das Adsorptionswasser als gebundenes Wasser. Die Adsorption tritt offenbar ein, wenn Teile des fluktuierenden Wassers auf die adsorptiven Bindungszentren treffen. Diese Teile scheiden damit aus der Menge des Lösungswassers aus, dessen Konzentration sich aus der Luftphase ergänzt.

Bei dieser Vorstellung gelangt man zu der Schlußfolgerung, daß die Adsorption nicht von der Luftphase, sondern vom Lösungswasser aus gesteuert wird, was hinsichtlich der heute üblichen Annahme von der netzartigen Aufspleißung der hochpolymeren Phase, die bis zu einem gewissen Grade Inhalt und Oberfläche dieser Phase identisch setzt, nicht abwegig erscheint. Insofern, als man dabei Lösungs- und Adsorptionssphäre als geschlossene Einheit betrachtet, sollte das Massenwirkungsgesetz auf den erwähnten Steuerungsvorgang anwendbar sein.

Bezeichnet

p den Dampfdruck des Wassers in der Luftphase,

A' die Konzentration des vagabundierenden Wassers im Gel,

A die Konzentration von gebundenem und vagabundierendem Wasser im Gel,

a die Konzentration von Bindungszentren im Gel,

k und k' Proportionalitätskonstanten,

so führt die Formulierung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{\text{(Zahl der gebundenen Moleküle)}}{\text{(Zahl der noch freien Bindungszentren)} \times \text{(Zahl der vagabundierenden Moleküle)}} = k'$$

zu dem Ausdruck

$$\frac{(A - A')}{[a - (A - A')] \cdot A'} = k',$$

wobei $A' = kp$, oder

$$\frac{A - kp}{a - (A - kp)} = kk'p,$$

aufgelöst nach A,

$$A = \frac{akk'p}{1 + kk'p} + kp$$

und, wenn man das Konstantenprodukt kk' umbenennt in b,

$$A = \frac{abp}{1 + bp} + kp,$$

also unserer schon bekannten Gl. (2), wobei sich insbesondere auch für die Konstanten k und a dieselbe Bedeutung ergibt wie bei der ersten Ableitung. Man kann dieses Ergebnis als eine Bestätigung des vorausgesetzten Verhältnisses zwischen Adsorptionswasser und Lösungswasser und von Oberfläche und Inhalt in einem Gel auffassen[9]).

VI. Der Sättigungszustand des Hydratzellulosegels.

Wenn man Zellwolle- oder Kunstseidefasern mit flüssigem Wasser in Berührung bringt, neh-

[9]) K. Fischbeck, H. Maas und H. Meisenheimer, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 385 (1934), entwickelten unter der Vorstellung einer Lösungskomponente bei der reinen Oberflächenadsorption unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine Adsorptionsgleichung von der Form

$$x = \frac{Ap + Bp^2}{c + p},$$

die sich rechnerisch als identisch mit unserer Gl. (2) erweist. Da die Vorstellung eines Lösungsvorganges in einer Fläche etwas gezwungen erscheint und wahrscheinlich die auch von Fischbeck und Mitarbeiter bemerkte Gültigkeit der Gleichung bei der Quellung gerade auf der in einem Gel vorhandenen Verquikkung von Oberfläche und Inhalt beruht, halten wir obige Ableitung, die den Lösungsbegriff im klassischen Sinne verwendet, für vorzuziehen. Außerdem spricht die Größe der Lösungskomponente bei einer Quellung gegen eine Lokalisation in der Adsorptionsfläche. Für die isoliert gedachte reine Oberflächenadsorption erscheint uns die ursprüngliche Langmuirsche Formulierung weiterhin charakteristisch, weshalb wir bezüglich der erweiterten Adsorptionsformel bzw. Quellungsformel unserer speziellen Formulierung (2) unbedingt den Vorzug geben, da sie sofort erkennen läßt, daß die Gesamtwasseraufnahme sich aus zwei Beträgen zusammensetzt, wovon der eine dem Dampfdruck linear verläuft, der andere dem Gesetz der reinen Adsorption folgt. — Wie erwähnt, fand die erste interne Benutzung unserer Gl. (2) 1932/33 statt. Die Publikation von Fischbeck und Mitarbeiter datiert vom November 1934. Nach den auf beiden Seiten damit verbundenen Gedankengängen erfolgte die Aufstellung der Formeln gänzlich unabhängig.

men sie je nach Vorgeschichte ca. 70—100 Proz. Wasser auf. Unter Luft von 100 Proz. relativer Feuchtigkeit erhält man dagegen auch bei längerer Einwirkungsdauer nur eine Sorption von meist weniger als 40 Proz. Da die exakte Einhaltung von 100 Proz. relativer Feuchtigkeit sehr schwierig ist und theoretisch eine Gleichheit der beiden Wasseraufnahmen zu fordern wäre, wird vielfach die Auffassung vertreten, daß eine solche Differenz durch systematische Versuchsfehler beim Sorptionsversuch hervorgerufen ist.

Ebenso neigt man in Fachkreisen zu der Annahme, daß Adsorptionskurve und Desorptionskurve bei 100 Proz. relativer Feuchtigkeit im selben Punkte münden, die Hysteresisschleife also eine geschlossene ist. An Hand unserer beiden Durchschnittsisothermen aus den Urquhartschen Daten, die bis 95 Proz. relativer Feuchtigkeit reichen und von 5 zu 5 Proz. experimentell gestützt sind, glauben wir, das Problem des Endpunktes dieser Kurven mit einiger Sicherheit aufklären zu können. Der Grundgedanke ist dabei, daß der Weiterverlauf der Kurve nach demselben inneren Gesetz erfolgen muß, welches innerhalb des experimentell erfaßten Kurventeils Geltung hat. Eine solche Ansicht ist berechtigt, wenn offensichtlich in dem fraglichen Gebiet kein neu hinzutretendes Moment den Kurvenverlauf beeinflußt. Diese Bedingung ist hier sicher so weit erfüllt, daß man es wagen kann, auf Grund der Lage der Punkte für 80, 85, 90 und 95 Proz. den Punkt für 100 Proz. rechnerisch abzuschätzen. Wir gebrauchen dabei noch die Vorsicht, die rechnerische Operation nicht an den beiden stark verlaufenden Originalkurven selbst, sondern an den beiden in ihrem Richtungssinn günstiger gestalteten $\frac{p}{A}$-Kurven vorzunehmen und von dort auf die Originalkurven zurückzurechnen. Vgl. Fig. 6.

Im chemischen Schrifttum hat A. Sippel[10]) Angaben über die einfache Ausführung einer Extrapolation gemacht, bei welcher die experimentellen Punkte der unabhängigen Variablen in gleichmäßigen Abständen vorliegen (hier von 5 zu 5 Proz.!). Will man in unserem Falle über das experimentelle Gebiet hinaus einen Schritt vorwärts dringen (hier von 95 auf 100 Proz.!), so gilt

$$\left(\frac{p}{A}\right)_{100} = \left(\frac{p}{A}\right)_{85} + \left[\left(\frac{p}{A}\right)_{95} - \left(\frac{p}{A}\right)_{80}\right] \frac{\left(\frac{p}{A}\right)_{95} - \left(\frac{p}{A}\right)_{90}}{\left(\frac{p}{A}\right)_{90} - \left(\frac{p}{A}\right)_{85}},$$

wobei die Indizes die zu den Sorptionswerten gehörigen relativen Feuchtigkeiten bezeichnen. Auf diese Weise erhält man für die Adsorption den Sättigungswert 35,3 und für die Desorption den Sättigungswert 49,6.

Selbst wenn die Unsicherheit der Extrapolation einige Einheiten beträgt, so geht aus diesen Zahlen doch mit Sicherheit hervor:

1. der Sättigungspunkt gegenüber flüssigem Wasser, der bekannte Quellwert,

2. der Sättigungspunkt gegenüber gesättigtem Dampf, wenn man von der feuchten Faser ausgeht, der sogenannte Desorptions-Sättigungspunkt,

3. der Sättigungspunkt gegenüber gesättigtem Dampf, wenn man von der trocknen Faser ausgeht, der Adsorptions-Sättigungspunkt,

nicht zusammenfallen, sondern sich in ihrer Höhe in der angegebenen Reihenfolge unterscheiden.

Dieser Befund erscheint uns nicht durch Versuchsfehler, sondern durch Verzögerungserscheinungen hervorgerufen, die charakteristisch und interessant sind: Tatsächlich ist ja normalerweise der Quellwert einer Hydratzellulosefaser instabil und läßt sich, wie mitgeteilt, auf ein Niveau von ca. 50 senken. Die Übereinstimmung dieses Niveaus mit dem Desorptions-Sättigungspunkt weist offenbar darauf hin, daß wir hier den wahren Quellwert der Hydratzellulose vor uns haben, den sie nach beendeter Synärese annimmt. Man könnte dafür auch die Bezeichnung „Gleichgewichtsquellwert" wählen. Tatsächlich stellt sich, auch äußerlich gesehen, dieser Quellwert dann ein, wenn die (allerdings nicht gänzlich nasse) Faser genügend lange unter 100 Proz. relativer Feuchtigkeit gehalten wird, was wir als Dämpfen bezeichnen. Das System nähert sich also unter diesen Bedingungen seinem Gleichgewichtszustand.

Quellwert und Sättigungspunkt der Desorption stimmen also deshalb nicht überein, weil experimentell die Desorption zu niedrig gefunden wird, sondern weil das Gel sich noch in einem Zustand befindet, wo es einen zu hohen Quellwert anzeigt. In solcher Weise läßt sich vielleicht am markantesten unsere Auffassung über das viel diskutierte von Schrödersche Paradoxon[11]), denn um ein solches handelt es sich hier, wiedergegeben. Bekanntlich sind auch von anderer Seite[12]) Stimmen laut geworden, welche es ablehnen, dieses sogenannte Paradoxon als einen experimentellen Irrtum aufzufassen. Wir haben uns gelegentlich davon überzeugt, daß Gelatine, woran dieses Paradoxon zuerst beobachtet wurde, auf die von uns beschriebene Dämpfbehandlung durch Quellwertssenkung reagiert.

Sicher kann man auch die Aufspaltung der Sorptionsisotherme in eine Adsorptionskurve und

[10]) A. Sippel, Chemie **55**, 371 (1942).

[11]) Schröder, Z. physik. Chem. **45**, 109 (1903).

[12]) Freundlich, Kapillarchemie II (Leipzig 1932), 567 und 611.

Desorptionskurve zumindest formal als Folge von Verzögerungserscheinungen auffassen. Dafür spricht, daß auch das zwischen den beiden Kurven liegende Gebiet von der Sorption bestrichen werden kann, wenn man an den teilweise oder gänzlich zu Ende gegangenen Adsorptionsweg unter Fortlassung einer Behandlung mit flüssigem Wasser unmittelbar einen Desorptionsweg anschließt, wie Urquhart und Eckersall[13]) bei der Baumwolle beobachtet haben. Entsprechendes gilt auch, wenn man den Desorptionsweg vorzeitig unterbricht und unmittelbar einen Adsorptionsweg einschaltet. Das Wesen dieser Hysteresiserscheinungen läßt sich noch näher herausarbeiten, wenn man das Ergebnis der mathematischen Analyse der Adsorptionskurve und der Desorptionskurve gegenüberstellt. Danach unterscheiden sich Adsorptionskurve und Desorptionskurve hauptsächlich im Anteil des echten Adsorptionswassers und im Anteil des Kapillarkondensationswassers, dagegen kaum im Lösungswasser. Den kleinen Unterschied in der *k*-Konstanten (0,147 und 0,153) möchten wir als innerhalb der Fehlergrenze der Zerlegungsmethode auffassen. Dieses Verhältnis wird auch klar, wenn man die Differenz von Desorptions- und Adsorptionskurve gesondert aufzeichnet, wie es in Fig. 10 geschehen ist. Der praktisch horizontale Verlauf des mittleren Kurventeils weist deutlich darauf hin, daß die Fähigkeit der Faser, Lösungswasser aufzunehmen, im Adsorptionsfall und im Desorptionsfall dieselbe ist, was wohl, wie es auch die Theorie erfordert, als eine Art Primärstellung dieses Teilvorganges gedeutet werden kann. Dagegen verlangt der merkliche Unterschied im echten Adsorptionswasser bei beiden Kurven, wofür hauptsächlich die Konstante *a* maßgebend ist (3,17 und 4,47), die Annahme, daß getrocknete und genäßte Hydratzellulosefaser sich in der Anzahl der freien Bindungszentren unterscheiden. Wir kommen hier auf dieselbe Vorstellung vom Ursprung der Hysteresis bei der Hydratzellulose, wie sie Urquhart[14]) für denselben Fall bei Baumwolle entwickelt hat, nämlich daß beim Austrocknen des Gels die OH-Gruppen der Zellulose teilweise in unmittelbaren Kontakt kommen, den sie bei der Sorption nicht sofort wieder aufgeben. Wir spezialisieren aber diese Vorstellung noch weiter, indem wir annehmen, daß der Anlaß ihres Wiederfreiwerdens hauptsächlich durch die teilweise oder gänzliche Auffüllung der Kapillaren geliefert wird, wobei ja auch die als eigentliche Quellung bezeichnete Volumenzunahme des Gels erfolgt. Dann ist verständlich, daß der zunächst erreichte adsorptive Sättigungspunkt nicht mit dem desorptiven Sättigungspunkt übereinzustimmen braucht, jedoch durch direkte Totalfüllung der Kapillaren durch hinzugebrachte flüssige Phase das Gel plötzlich innerlich auf einen anderen Stand gebracht wird. Dabei bleibt die Möglichkeit offen, daß theoretisch beim andauernden Halten unter adsorptiver Sättigung diese Verschiebung dort schließlich ebenfalls, wenn auch mit großer Langsamkeit, eintreten würde, was aber nicht berechtigt, die übrige mit begrenzter Adsorptionszeit aufgenommene Adsorptionskurve einfach im desorptiven Sättigungspunkt enden zu lassen, da unter diesem Gesichtspunkt auch die anderen Adsorptionswerte vor allen Dingen im Gebiet der Kapillarkondensation einer Korrektur auf unbegrenzt lange Adsorptionsdauer bedürfen.

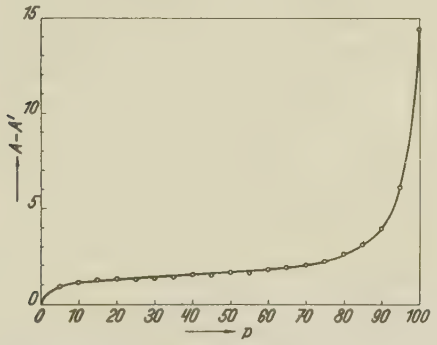


Fig. 10. Differenz von Desorption und Adsorption.

Unsere Anschauung geht also dahin, die drei beobachtbaren oder erschließbaren Sättigungspunkte der Hydratzellulose:

Quellwert,
desorptiver Sättigungspunkt,
adsorptiver Sättigungspunkt,

sämtlich experimentell anzuerkennen, d. h. nicht auf Unvollkommenheiten des Versuchs zurückzuführen, sie jedoch in ihrer Echtheit verschieden zu bewerten: Der wahre Sättigungspunkt, der einer wirklichen Gleichgewichtseinstellung entspricht, ist offenbar der Desorptionssättigungspunkt, der leider am schwierigsten experimentell zugänglich ist, während Adsorptionssättigungspunkt und Quellwert normalerweise Unter- bzw. Übersättigung bedeuten. Man wird aus diesen Überlegungen heraus die Desorptionskurve als ein besseres Abbild der inneren Verhältnisse der Hydratzellulose betrachten als die Adsorptionskurve.

VII. Anteile der Komponenten im Quellwert.

Nehmen wir eine Viskosefaser, welche normalerweise einen Quellwert von ca. 85 zeigt, so

[13]) Urquhart und Eckersall, J. Text. Inst. **21** T, 499 (1930).

[14]) Urquhart, J. Text. Inst. **20** T, 125 (1929).

setzt sich diese summarische Wasseraufnahme offenbar aus folgenden Beträgen zusammen, wobei wir in der Sorptionsformel (2) $p = 100$ setzen:

1. aus echtem Adsorptionswasser (I) mit einem Betrage von ca. 4,3 Proz. (gemäß Desorptionsformel),

2. aus Lösungswasser (II) mit einem Betrage von ca. 15 Proz. (gemäß Desorptionsformel),

3. aus der Füllung derjenigen Kapillaren, die im Sättigungspunkt der Desorption gefüllt sind (Kapillarwasser IIIa), mit einem Betrage von ca. 30 Proz.,

4. die verbleibenden restlichen 35 Proz. bis zum Quellwert 85 hinauf müssen, wie weiter unten ersichtlich, offenbar einem weiteren Kapillarsystem gröberer Natur zugeschrieben werden (Kapillarwasser IIIb).

Zwischen den beiden Kapillarsystemen IIIa und IIIb besteht wahrscheinlich keine eigentliche Abgrenzung. Da nämlich das gesamte Kapillarensystem im angetrockneten Zustande der Faser einen merklich geringeren Raum einnimmt als im Zustande der Füllung mit Quellflüssigkeit (hierauf deuten nachgeprüfte „Schleuderwerte" mit nichtquellenden Flüssigkeiten, wie Alkohol, Pyridin u. ä.), ist möglicherweise IIIa der lediglich im Desorptionssättigungspunkt ausgeweitete Anteil des Gesamtkapillarensystems, so daß unter Umständen ein und dieselbe Kapillare im wenig geöffneten Zustande bei der Desorption als IIIa, im stärker geöffneten Zustand bei der Quellung in flüssiger Phase als IIIb fungiert.

Es gibt nun einen Kunstgriff, das sich beim Antrocknen der Faser verengende Kapillarensystem der Faser ganz oder zum größeren Teil offen zu halten. Er besteht darin, daß man der in flüssiger Phase befindlichen Faser das Quellwasser durch mit Wasser mischbare, jedoch nicht quellende Flüssigkeiten entzieht. Hierzu eignet sich z. B. absoluter Alkohol, Pyridin u. ä. Ist durch genügenden Lösungsmittelwechsel die Faser hinreichend wasserfrei geworden, wobei man eventuell das mit Wasser mischbare Lösungsmittel seinerseits wieder durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, verdrängen kann, so behält sie beim Trocknen das im Quellzustand innegehabte aufgeweitete Gerüst. Allerdings muß dabei darauf gesehen werden, daß beim Trocknungsvorgang sich kein Wasser aus feuchtigkeitsgesättigter Luft infolge der auftretenden Verdunstungskälte des organischen Lösungsmittels auf der Faser niederschlagen kann. Solcherweise entwässerte Fasern zeichnen sich häufig durch eine milchige Trübung aus, was offenbar als ultramikroskopisches Anzeichen für den jetzt vorhandenen viel weiteren Porenraum gedeutet werden muß.

Wendet man dieses Entwässerungsverfahren auf frisch koagulierte Hydratzellulosefaser an, die noch keinen Trocknungsprozeß hinter sich hat, so erhält man, je nach der aufgewendeten Sorgfalt, Trockenfasern von sehr hohem Quellwert, der an den Quellwert der nassen Frischfaser heranreichen kann. Diese Art der Entwässerung verhindert somit die bei normalem Trocknungsvorgang stattfindende Synärese des Gels, die sich damit als eine irreversible Sinterung des Porenraumes, speziell des Raumes IIIb, zu erkennen gibt, und nur bei Gegenwart von Quellmittel, das sozusagen als „Weichmachungsmittel" fungiert, vor sich geht.

Die mit organischen Lösungsmitteln entwässerten Fasern besitzen die Eigenschaft, daß sie in keiner Weise „verhornt" sind (Verhornung bedeutet ja den örtlich ausgeprägten Schwund des Porensystems). Infolge ihrer offenen Struktur bewirken sie eine besonders hohe Aufziehgeschwindigkeit substantiver Farbstoffe, besonders dann, wenn die Behandlung an der spinn-nassen Faser vorgenommen wurde; aber auch dann noch, wenn es sich um eine wieder genäßte Faser handelt, zeigen diese Fasern infolge ihres offenen Porensystems eine gesteigerte Zugänglichkeit gegenüber chemischen Reaktionen und Umsetzungen, z. B. Azylierung, wie in einer älteren Patentschrift[15]) niedergelegt wurde. Diese bereits bestehende Erkenntnis in der Technik über die erhöhte Reaktionsfähigkeit so vorbehandelter Zellulose hat Staudinger[16]) zum Gegenstand einer neueren Publikation gemacht, dabei aber die rein physikalische Ursache der Erscheinung (Verhinderung der Schrumpfung des Porenraumes) nicht erkannt.

VIII. Die praktische Bedeutung von Quellwertsveränderungen.

Das Verhältnis der bei der Sorption im Sättigungszustand aufgenommenen Kapillarwassermenge zu dem Wasserbetrag, der mit der Hydratzellulose in direkte Beziehung tritt, wurde schon erörtert. Da die bei der Berührung mit der flüssigen Phase aufgenommene Wassermenge ebenfalls Porenwasser vorstellt, setzt sich das als „Quellwert" gemessene Wasser zu $^3/_4$ bis $^4/_5$ aus Porenwasser zusammen; nur knapp 20 Proz. Wasseraufnahme entfallen auf Wasser I + II.

Dieses auf theoretischem Wege erschlossene Resultat läßt sich größenordnungsmäßig durch das direkte Experiment bestätigen, wenn man gequollene Hydratzellulosefaser durch ausgeübten Preßdruck so weit wie möglich zu entwässern versucht.

[15]) DRP. 544777 (1923), I. G. Farbenindustrie A. G., Erfinder: E. Hubert.

[16]) Staudinger, J. prakt. Chem. **161**, 219 (1943).

Wir preßten frisch koagulierte, ungetrocknete Viskosefaser im Preßzylinder an der hydraulischen Presse unter verschiedenen Druckstufen jeweils längere Zeit (2 Stunden) ab und ermittelten die bei den einzelnen Drucken erreichten Abpreßgrade. Das Ergebnis ist in Tabelle IV wiedergegeben und in Fig. 11 dargestellt:

Tabelle IV.

Druck kg/cm²	Wassergehalt der Faser
6,25	252
12,5	164
31,25	96
62,5	71
125,0	52
312,5	38

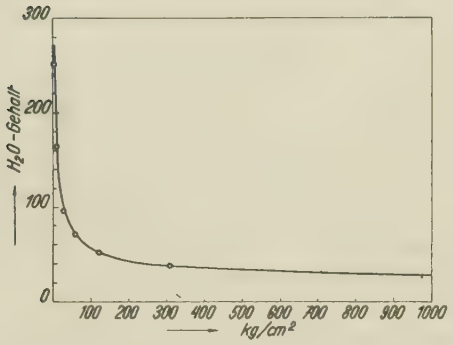


Fig. 11. Quelldruckkurve der Hydratzellulosen.

Man erhält dabei offenbar eine Art Quelldruckkurve, da der Preßdruck gleichzeitig den Quelldruck anzeigt, der ihm die Waage hält. Die Auspreßbarkeit der Faser ist erheblich, jedoch erkennt man deutlich, daß eine Steigerung des Preßdrucks ins Ungemessene nicht alle Feuchtigkeit von der Faser entfernen würde. Zwischen Quelldruck und Wassergehalt eine einfache Beziehung zu finden macht Schwierigkeiten. Jedoch gelingt dies sofort, wenn man an Stelle der gefundenen Wassergehalte ihre um 20 Einheiten verminderten Beträge einsetzt. Zwischen den Logarithmen beider Größen zeigt sich dann eine geradlinige Abhängigkeit (Fig. 12):

$$-\log (Q - 20) = A + B \log P.$$

Man kann diesen Befund als Hinweis dafür nehmen, daß bei stark wachsendem Preßdruck ein Betrag von ca. 20 Proz. Wasser von der Abpressung verschont bleibt, wie es der Summe von Adsorptionswasser (I) und Lösungswasser (II) entspricht.

Der mengenmäßig so sehr überwiegende Anteil des Kapillarwassers am Gesamtbetrag der Quellung läßt von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß Unterschiede im Quellwert zwischen Hydratzellulosefasern lediglich in einem Unterschied ihres Porenraumes bestehen.

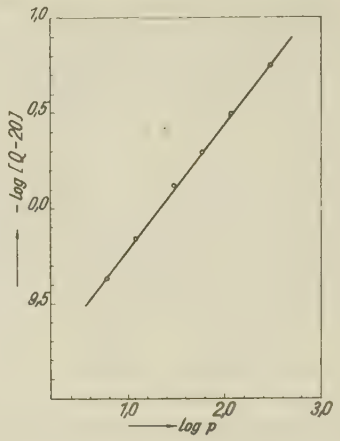


Fig. 12. Logarithmische Darstellung der Quelldruckkurve.

Eine solche Vermutung bestätigt sich tatsächlich weitgehend, insbesondere sind die Veränderungen, welche durch wiederholtes Trocknen oder durch Dämpfen im Quellwert der Faser hervorgerufen werden können, eine lediglich irreversible Verringerung des Kapillarraumes. Entsprechende Versuche bestätigen, daß die Synärese, wie man schon an den im vorangehenden Kapitel geschilderten Erscheinungen erkennen konnte, als eine Sinterung der Poren bezeichnet werden muß, wobei der adsorptions- und lösungsmäßig gebundene Wasseranteil des Quellwertes unverändert bleibt.

Wir untersuchten die Adsorptionsisotherme einer Kunstseide vom Quellwert 97 und die Adsorptionsisotherme derselben Faser, nachdem sie durch Ammoniakdämpfung auf den Quellwert 51 gesenkt worden war. Die Messungen werden hierbei nach der einfachen Exsikkatormethode durchgeführt, so daß sie nur gegenseitig, aber nicht mit den unter vervollkommneter Versuchstechnik erhaltenen Urquhartschen Zahlen unmittelbar vergleichbar sind. Die Resultate sind in Fig. 13 dargestellt. Man erkennt, daß die beträchtliche Senkung des Quellwertes die Sorption nur unbedeutend beeinflußt hat. Adsorptionswasser (I) und Lösungswasser (II) sind offensichtlich praktisch unverändert, die Kapillarkondensationsbeträge leicht gesenkt. Der Unterschied zwischen der Faser (97) und der Faser (51) muß also hauptsächlich in der Größe des Porenraumes IIIb bestehen.

Wir kommen damit zu der Feststellung, daß Differenzen in den Quellwerten der Hydratzellulosefasern nur Unterschiede des äußeren Charakters anzeigen. Dies wird durch die physikalischen Daten solcher im Quellwert verschiedenen Fasern voll bestätigt.

Wie schon in der ersten Arbeit erwähnt, unterscheidet sich die Festigkeit der ungetrockneten Frischseide vom Quellwert 150—170 praktisch nicht von der Naßfestigkeit der getrockneten Faser vom Quellwert 85. Dasselbe gilt für nachträgliche Quellwertsveränderungen. Für die Fasern (97) und (51) fanden wir z. B. folgende Zahlen:

	Reißfestigkeit trocken	Dehnung	Reißfestigkeit naß	Knickbruchzahl
Originalfaser (97)	14,5 Rkm	24,8 Proz.	7,2 Rkm	2500
Gedämpfte Faser (51)	14,0 Rkm	21,2 Proz.	7,6 Rkm	2700

Daraus geht hervor, daß man es bei dieser Art der Quellwertssenkung mit keiner Veränderung der Faser in Richtung Baumwolle zu tun hat, wie man infolge der starken Annäherung an den Baumwollquellwert von ca. 43—45 wohl vermuten könnte. Offenbar ist nicht der Kapillarwasserbetrag maßgebend für eine solche Ähnlichkeit, sondern das Adsorptions- und Lösungswasser, deren viel geringere Beträge in der Quellwertszahl sozusagen untergehen. Die in Fig. 13 zum Vergleich eingezeichnete Obermillersche Kurve für Baumwolle unterstreicht diese Folgerung.

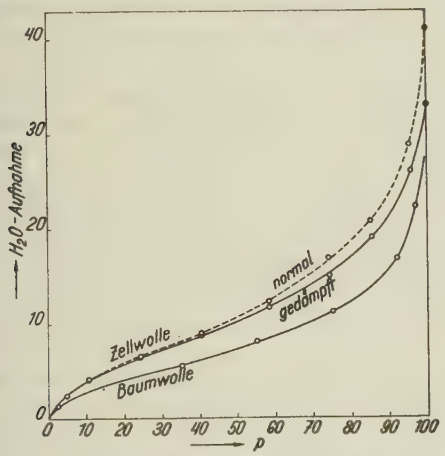


Fig. 13. Sorption bei Normalfaser und gedämpfter Faser.

Die Bedeutung des Quellwerts liegt nicht bei einem solchen allgemeinen Vergleich, sondern vielmehr auf ausgesprochen textilen Teilgebieten. Dies ist zunächst die Färberei. Es stellt sich nämlich heraus, daß nicht nur in dem schon geschilderten extremen Fall der durch organische Lösungsmittel entwässerten Hydratzellulosefaser die Zellwoll- und Kunstseidefaser mit dem höheren Quellwert wegen der größeren Offenheit ihres Kapillarsystems eine größere Aufziehgeschwindigkeit substantiver Farbstoffe bewirkt, sondern überhaupt Quellwertsdifferenzen im Kunstseidestrang machen sich als färberische Unegalitäten bemerkbar, und jene gefürchteten Erscheinungen sind hauptsächlich auf diese Ursachen zurückzuführen. Im Kunstseidesektor besteht also vor allen Dingen das größte Interesse daran, den Quellwert der Ware von Strang zu Strang und vor allen Dingen auch innerhalb des Stranges gleichmäßig zu halten. Im Zellwollsektor spielen Ungleichmäßigkeiten des Quellwertes keine entscheidende Rolle, hier handelt es sich mehr um die Folgen eines zu hohen Quellwertes, die darin bestehen, daß die Zellwollgewebe beim Nässen und Trocknen in störender Weise „arbeiten". Die Beseitigung dieser sozusagen gewebstechnisch bedingten Unvollkommenheiten der Kunstfasern auf Zellwollbasis durch Quellfestmethoden ist bestimmt von großer Bedeutung, als eigentliche Baumwollangleichungsmethoden können dieselben jedoch nur dann bezeichnet werden, wenn sie gleichzeitig die Naßfestigkeit der Faser auf den Stand der Trockenfestigkeit hinaufschieben. Dies ist bei der Quellwertssenkung durch beschleunigte Synärese, wie gezeigt wurde, nicht der Fall und im allgemeinen auch bei den „Quellfestmethoden" innerhalb des sich als zweckmäßig erweisenden Behandlungsgrades nur sehr wenig verwirklicht.

Ferner darf nicht verkannt werden, daß der Quellwert im gewissen Sinne als Maßstab für den Alterungszustand eines Gewebes bei häufiger Wäsche benutzt werden kann. Unmittelbar zeigt er den Stand an, welchen die Synärese der betreffenden Faser erreicht hat, die normalerweise bei wachsendem Gebrauch vorwärtsschreitet. Es ist verständlich, daß dabei der Quellwertsstand immer nur relativ beurteilt werden kann. Dies gilt wahrscheinlich auch deshalb, weil es vielleicht nicht gleichgültig ist, ob ein und derselbe Quellwert der Faser unmittelbar bei der Koagulation und ersten Trocknung oder durch nachträgliche Synärese erreicht wird. Man kann sich vorstellen, daß die erst nachträgliche Schrumpfung des Kapillarraumes gegenüber dem unmittelbaren Weg ihre Schattenseiten hat und ausgesprochene Alterungserscheinungen auslösen kann, wozu z. B. ein Verlust an Dehnung gehört. Der Begriff der physikalischen Alterung des Hydratzellulosegels ist bisher von der Forschung etwas vernachlässigt worden. Möglicherweise liegt in dem hauptsächlich gepflegten Bestreben, den Verschleiß der künstlichen Fasern auf rein chemische

Ursachen, d. h. Depolymerisationen, zurückzuführen, eine nachteilige Einseitigkeit.

IX. Das „Hydratwasser" und die Sorptionswärme der Hydratzellulose.

Zur Abschätzung der Wasserbeträge (I + II) im Quellwert wurde in vorliegender Arbeit die Analyse der Sorptionsisotherme sowie die Abpreßbarkeit der gequollenen Faser benutzt. Als einen weiteren gangbaren Weg, diese Wasserbeträge zu erfassen, könnte man die Bestimmung des „nicht lösenden" Wassers betrachten, worüber eine ausgedehnte Arbeit von Tankard[17]) existiert, der dabei Baumwolle, merzerisierte Baumwolle und Zelluloseester und -äther in den Kreis seiner Betrachtung zieht.

Bringt man getrocknete Zellulose in die wässerige Lösung geeigneter Substanzen, so findet eine Konzentrierung der überstehenden Lösung statt, woraus sich der Betrag des von der Zellulose beanspruchten Wassers unter der Voraussetzung berechnen läßt, daß die gelöste Substanz selbst von der Zellulose nicht adsorbiert wird. Bei Verwendung von Glukoselösung fanden wir hierbei einen Wert von 16 Proz. Tankard benutzt Thiosulfatlösungen und findet hierbei 10 bis 12 Proz. bei Hydratzellulosen und durchmerzerisierten Baumwollen, was er als ein Mol Wasser auf einen Glukoserest der Zellulose auffaßt (11,1 Proz.), während Baumwolle einen nur halb so großen Wert liefert[18]) ($^1/_2$ Mol auf $C_6H_{10}O_5$).

Unbestreitbar ist eine solche Auffassung für die chemische Anschauungsweise sehr bestechend. Jedoch sind die Voraussetzungen der Bestimmungsmethode nicht sicher. Insbesondere dürften ionisierbare Salze, wie Thiosulfat, merklich von Zellulose adsorbiert werden. Von organischen Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure, konnten wir dies nachweisen. Der mit ihnen erhaltene Hydratwasserwert an Hydratzellulose beträgt nur einen Bruchteil von 1 Mol/$C_6H_{10}O_5$. Einige Substanzen, wie Harnstoff u. ä., liefern sogar einen negativen Hydratwasserwert. Bei ihnen übertrifft also die Adsorption der gelösten Substanz diejenige des Wassers. Außerdem fanden wir eine gewisse Abhängigkeit des Hydratwasserwertes von der Konzentration der verwendeten Lösung, eine Beobachtung, die auch bei genauer Prüfung an den Tankardschen Resultaten zu machen ist. Bei höherer Konzentration der Lösung fällt der Hydratwasserwert kleiner aus. Auch dies kann durch Adsorption der Testsubstanz erklärt werden, die sich natürlich mit steigender Konzentration verstärkt, oder der gelöste Stoff macht der Zellulose das Wasser streitig.

Es scheint uns daher, daß die Bestimmung des „nicht lösenden" Wassers im allgemeinen zu kleine Werte liefert und daß sich so die Diskrepanz der Tankardschen Zahlen für Hydratzellulose mit unserem Wasserbetrag (I + II) erklärt. Bei Festlegung auf eine bestimmte Konzentration der Testsubstanz möchten wir jedoch die Methode für Vergleichszwecke gelten lassen. Das Verhältnis der Hydratzellulose zur Baumwolle wird jedenfalls mit ihr auf sehr schöne Weise herausgearbeitet. In Übereinstimmung mit unserem sonstigen Befund an Hydratzellulose vom Quellwert 51 fanden wir an dieser Substanz keine deutliche Verschiedenheit im „Hydratwasserwert" gegenüber der Faser vom Quellwert 97.

Eine weitere Bestimmungsmethode, die zwar keine Schlüsse auf den Absolutwert der Wasserbeträge (I + II) erlaubt, aber die Ermittelung etwaig abgestufter Verhältnisse gestattet, ist die Messung der Sorptionswärme. Dies rührt daher, daß die Auffüllung der Kapillaren mit flüssigem Wasser nur mit einer geringen Wärmetönung verknüpft ist, so daß der allergrößte Teil der bei der Befeuchtung der Zellulose mit flüssigem Wasser entwickelten Wärmemenge auf die Aufnahme der Wasserbeträge (I + II) zurückzuführen ist.

Die bisher an Zellulose vorgenommenen Sorptionswärmemessungen [Katz[19]), Lauer[20])] sind apparativ ziemlich einfach durchgeführt worden. Wir benutzten dieselbe Versuchsanordnung wie Lauer, fanden aber schon an nicht gänzlich ausgetrockneten Fasern deutlich höhere Werte als dieser Autor für die getrocknete Faser

[17]) Tankard, J. Text. Inst. **28**, T 263 (1937).

[18]) Tankard verzichtet auf die Ermittelung der Flottenkonzentrationen, unternimmt vielmehr zur Festlegung des „Hydratwassers" eine Serie von stufenweisen Abpressungen. Aus dem Gehalt der Preßproben an Thiosulfat ermittelt er das Resultat auf graphische Weise. (Geradlinige Extrapolation auf vollständige Entfernung des Thiosulfats.) Die Methode setzt also die Konstanz der Konzentration der abfließenden Flotte voraus. Nach unseren Feststellungen kommt man mit einer einzelnen Abpressung aus, wenn man gleichzeitig die überstehende Flotte analysiert. Es ist

$$H = \frac{100\,(A - E) - \frac{10\,c}{T}}{E},$$

dabei bedeutet

H das Hydratwasser in Prozenten,
A die Einwaage an abgepreßter feuchter Zellulose,
E das Gewicht dieser Einwaage im ausgewaschenen und getrockneten Zustande,
c der Verbrauch von $^1/_{10}$ n Lösung in Kubikzentimetern bei der Titration der anhaftenden Test substanz,
T der Titer der Flotte berechnet auf Kilogramm anstatt Liter.

[19]) Katz, siehe Fußnote 3.

[20]) K. Lauer und Mitarbeiter, J. makromol. Chem. **1**, 76 (1943).

angibt. Im übrigen konnten wir jedoch das Verhältnis von ca. 1:2 bei Baumwolle und Hydratzellulose bestätigen und ebenso keine sicheren Unterschiede zwischen Zellwollen verschiedener Provenienz feststellen. Insbesondere ergab auch bei uns eine formalisierte Faser (Quellwert 55) eine Sorptionswärme von derselben Höhe wie unbehandelte Zellwollfaser.

X. Schlußbetrachtung zum Quellungsvorgang.

Die hinsichtlich der Quellung der Hydratzellulose benutzte Theorie erhebt naturgemäß den Anspruch, in ihrer Geltung über den hier behandelten Einzelfall hinauszugehen und eine allgemeine Theorie der Quellung vorzustellen.

Danach stellt der quellbare Körper eine poröse Phase mit großer innerer Oberfläche dar wie im Falle der einfachen Adsorption + Kapillarkondensation. Zusätzlich zeichnet er sich jedoch dadurch aus, daß es Stoffe gibt, die mit seinem Gel eine feste Lösung einzugehen in der Lage sind, wobei sich im Gleichgewicht mit der gasförmigen Phase die Lösungskonzentration nach dem Verteilungsgesetz regelt.

Obwohl diese Lösungskomponente im Falle der sogenannten begrenzten Quellbarkeit selbst keine übermäßigen Beträge erreicht, ist sie insofern die Ursache zu der daraufhin erfolgenden Quellung, d. h. Volumenzunahme, als die eindringenden fluktuierenden Moleküle als „Weichmachungs-" oder „Schmiermittel" fungieren, so daß unter dem Einfluß der kapillaren Kräfte, die sich schon bei einsetzender Kapillarkondensation, stärker noch bei der direkten Berührung mit der flüssigen Phase des Quellmittels geltend machen, eine Aufweitung der im trockenen Zustand zusammengesunkenen Kapillaren erfolgt.

Der Fall der sogenannten unbegrenzten Quellbarkeit fügt sich dem Rahmen dieser Vorstellungen in natürlicher Weise ein. Hier erreicht die Lösungskomponente solche Beträge, daß die Lockerung des Zusammenhanges der Substanzteilchen vorwärts schreitet und jede dargebotene Quellflüssigkeitsmenge wegen der möglichen Ausweitung der Kapillaren unter entsprechender Volumenzunahme eingesogen wird.

Fehlt dagegen die Lösungskomponente überhaupt, so bietet die Starrheit des Gelgerüstes den kapillaren Kräften Widerstand, so daß eine merkliche Volumenzunahme unterbleibt.

Im allgemeinen sind diese Vorgänge im Gel mit Verzögerungserscheinungen verknüpft, die im Fall der aufsteigenden und absteigenden Sorption als Hysterese bekannt sind. Unter anderem scheint dabei eine Vermehrung bzw. Verminderung der freien adsorptiven Bindungszentren eine Rolle zu spielen. Ob die auffällig lange Verzögerungsdauer in der gedrosselten Molekularbewegung der Kettenmoleküle begründet ist, läßt sich nur vermuten. Die Auffüllung der Kapillaren beschleunigt den Vorgang in der einen Richtung stark.

Ausgesprochene Verzögerungserscheinungen machen sich auch geltend, wenn das Gel im zunächst sehr voluminösen Zustand koaguliert und der Trocknung unterworfen wird. Die stattfindende Synärese ist dabei unvollständig. Dieser Zwischenzustand ist für die nach dem Naßverfahren erzeugte Kunstfaser charakteristisch. Unter geeigneten Bedingungen setzt sich der Synäresevorgang nachträglich fort. Am ungetrockneten Gel läßt sich im Falle der Hydratzellulose der Vorgang in der flüssigen Phase durch gleichzeitige Zugabe von Quell- und Dehydratisierungsmitteln bis auf ein bestimmtes mittleres Niveau vorwärtstreiben, ebenso durch Erhitzen unter Spannung, wobei die Spannung verschwindet. Am getrockneten Gel, wo dieses Niveau bereits unterschritten ist, wirkt die Anwesenheit der flüssigen Phase, also die vollständige Auffüllung der Kapillaren, blockierend auf den Synäresevorgang ein. Die Kapillaritätskräfte wirken der Sinterung der Poren entgegen. Hier ist ein mittlerer Feuchtigkeitsgehalt, wie er durch „Dämpfen" mit teilweise oder ganz gesättigter Gasphase erreicht oder bei wiederholten Trocknungen passiert wird, besonders bei erhöhter Temperatur wirksam. Der Feuchtigkeitsgehalt darf aber dabei nicht zu weit absinken, obwohl eine vollständige Entleerung der Poren, also eine Ausschaltung der Kapillarkondensation in gewisser Hinsicht günstig erschiene. Offenbar verliert aber dabei das Gel durch gleichzeitigen Weggang des Großteiles des Lösungswassers seine Weichheit soweit, daß aus diesem Grunde der Vorgang zum Stillstand kommt. Wohl deswegen ist die Behandlung mit wasserfreiem Ammoniakdampf, der leicht merzerisierende und damit stärker weichmachende Eigenschaften gegenüber Zellulose entwickelt, wirksamer als Wasserdampf[21]).

Zusammenfassung.

Die wechselnden Quellverhältnisse der Hydratzellulose gaben Veranlassung zu einer Untersuchung des Quellvorganges mit Hilfe der Sorptionsisothermen, wobei es gelang, die Sorptionsbeträge in solcher Weise zu unterteilen, daß sie als Ergebnis von reinen, physikalisch wohl bekannten Einzelvorgängen

Adsorption,

[21]) Für den Effekt kommen außer NH_3 auch andere leicht kondensierbare Gase mit Quellwirkung in Frage

Lösung,
Kapillarkondensation

aufgefaßt werden können. Danach erscheint die Quellung als ein Spezialfall der Adsorption, indem eine zusätzliche Lösungskomponente als „Weichmacher" das Gel in einen solchen Zustand setzt, daß die Kapillaritätskräfte des ultramikroskopischen Porensystems bei der Berührung mit der flüssigen Phase ihre aufweitende Wirkung entfalten können. Der Unterschied der Isothermen bei aufsteigender und absteigender Sorption ergibt sich dabei als ein Unterschied der Zahl der freien Bindungsstellen, wie von Urquhart für Baumwolle bereits vermutet wurde, hingegen ist die Lösungskomponente für beide Fälle praktisch gleich.

Von den drei Sättigungspunkten der Hydratzellulose gegenüber Wasser wird der bei 50 Proz. liegende Desorptions-Sättigungspunkt als echter Sättigungspunkt erkannt, während die davon getrennte Existenz des Adsorptionssättigungspunktes und des Quellwerts normaler Fasern auf Verzögerungserscheinungen zurückgeführt werden.

Für den experimentell leicht zugänglichen Quellwert der Hydratzellulosefasern ergibt sich insbesondere die Folgerung, daß er eine aus mehreren Komponenten bestehende Größe vorstellt und seine beobachtete Variabilität praktisch ausschließlich durch die Variabilität einer einzelnen Komponente, nämlich des Kapillarraumes hervorgerufen wird, während die mit der Zellulosesubstanz in engere Bindung eingehenden Wasserbeträge, die nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ des Gesamtbetrages ausmachen, bei allen Hydratzellulosefasern so gut wie nicht unterschiedlich sind. Trotz der durch nachträgliche Synärese bis fast zum Baumwollquellwert senkbaren Quellwerte der Hydratzellulose unterscheiden sich die Hydratzellulosefasern sehr verschiedenen Quellwerts innerlich nicht, was auch in ihren physikalischen Daten zum Ausdruck kommt. Sie heben sich darin ganz einheitlich und vollständig ab von der Baumwolle, die charakteristischerweise eben gerade in der „inneren" Quellung nur einen halb so großen Wert erreicht wie die Hydratzellulose.

* * *

Für die interessierte Förderung der Arbeit und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. E. Hubert, meinen herzlichsten Dank.

Aus dem Institut für Textilchemie in Mülhausen/Elsaß.

Über die Einwirkung von Formamid auf Keratine.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion.[1])

Von E. Elöd und H. Zahn. (Eingegangen am 27. Juni 1944)

Die vorliegende Mitteilung setzt sich mit Wesen und Ursache der Superkontraktion auseinander. In der Einwirkung von Formamid auf tierische Haare konnte ein Beispiel für eine bestimmte Veränderung erkannt werden, für welche die Dispersion verhältnismäßig hochmolekularer Keratinanteile und ausgeprägte physikalische Veränderungen charakteristisch sind. Ohne eine bestimmte Schädigung der Keratinsubstanz kann eine Schrumpfung nicht eintreten. Auch diese Versuche bestätigen die bereits früher vertretene Ansicht, wonach die Keratine hauptsächlich von dem Zustand ihrer Stickstoffbindungen beeinflußt werden.

Einleitung.

Das Amid der Ameisensäure zeichnet sich durch ein besonderes Lösungsvermögen für Peptide aus. Es gehört zu den wenigen Lösungsmitteln, wie Harnstoff und bestimmte Salze, die am inneren Bau der Eiweißkörper angreifen und Peptidketten voneinander trennen[2]). In dieser Weise erklärt man die bekannte Erscheinung, daß Formamid die „Schmelztemperatur"[3]) des Sehnenkollagens auf 35° gegenüber 60° C in reinem Wasser herabsetzt. Bei diesem Vorgang schrumpfen die kollagenen Fasern um einen erheblichen Prozentsatz ihrer Länge, und aus Doppelbrechung sowie Röntgenogramm lassen sich tiefgreifende Veränderungen im Feinbau erkennen. Eine Verkürzung ist auch bei Keratinhaaren unter geeigneten Bedingungen zu erreichen, wofür sich nach dem Vorschlage von J. B. Speakman[4]) der Ausdruck „Superkontraktion" eingeführt hat. Zum Unterschied vom Kollagen kann man jedoch bisher die Kontraktion der Keratinfasern nicht reversibel führen. Der Vorgang bedarf einer bestimmten chemischen Veränderung der Proteinsubstanz, die sich im

[1]) 16. Mitteilung in der Reihe „Struktur und Reaktionsfähigkeit der Wollfaser", 15. Mitteilung vgl. E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Melliands Textilber. **25**, 73 (1944).

[2]) K. H. Meyer, Lehrbuch der hochpolymeren Chemie (Leipzig 1940), 518; bekannt ist die lösende Wirkung von Formamid auf Albumosen und Peptone, vgl. Beilstein II, 26 sowie Insulin, vgl. E. Laqueur, Pharm. Weekblad **61**, 107 (1924).

[3]) Der Ausdruck Schmelzen darf hier nicht wörtlich genommen werden, vgl. K. H. Meyer, Lehrbuch, S. 431.

[4]) J. B. Speakman, J. Text. Inst. **27**, 231 (1936).

allgemeinen nicht rückgängig machen läßt. Über die Art der erforderlichen Beeinflussung der Keratine besteht noch keine Klarheit. Die meisten Wollforscher nehmen mit Speakman an, daß eine Aufspaltung der Zystinbrücken die unerläßliche Voraussetzung zur Auslösung von Superkontraktion darstellt, während nach unseren Erfahrungen Veränderungen am Wollstickstoff viel allgemeiner und wirksamer sind. Es hat sich gezeigt[5]), daß es zur Entscheidung dieser Frage von großer Bedeutung ist, wirklich spezifische Wollreaktionen ausfindig zu machen und anzuwenden. Solche Einwirkungen sind jedoch im allgemeinen, wie wir vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift dargetan haben[5]), selten. Die von Speakman angegebenen Methoden der Kochung mit Natriumbisulfit, Natriumsulfid usw. greifen zweifelsohne an den Zystinbindungen an, doch konnten wir deutlich nachweisen[6]), daß hierbei gleichzeitig beachtliche Mengen von Wollabbauprodukten in Lösung gehen, was auf einen Angriff auf N-haltige Bindungen schließen läßt. Andererseits ist die von uns näher untersuchte Reaktion der Wolle mit Wasser und Quecksilber auch nur in den Anfangsstadien einigermaßen spezifisch. Bei längeren Versuchszeiten erfolgt auch hier ein hydrolytischer Abbau der Keratinsubstanz, ähnlich wie man ihn bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf Keratine bereits kennt. Aus diesem Grunde sind Hg-Wollen nach wochenlanger Einwirkung zur Demonstration der Superkontraktionseffekte nicht mehr geeignet. J. B. Speakman[7]) hat aber trotzdem aus solchen übertrieben, lange behandelten Quecksilberwollen Schlüsse gegen unsere Befunde zu ziehen versucht, obwohl sich unsere eigenen Messungen auf nur einige Tage schonend behandelter Proben bezogen.

In der vorigen Mitteilung haben wir neue Versuche an Cadmium-Roßhaaren erwähnt, welche unsere ersten Beobachtungen an Hg-Keratinen bestätigt haben. Roßhaare schrumpfen in Wasser von 80° in Gegenwart von Cd nur um 2,1 Proz. in 11 Tagen, obwohl nach dem völligen Versagen der Plumbitreaktion selbst beim Kochen mit der alkalischen Bleiazetatlösung sämtliches Zystin umgesetzt wurde (ein Teil dieses Zystins liegt in Form von säurelabilen, alkali-stabilen Gruppen gebunden vor, worunter Mercaptide sich befinden. Beim Behandeln mit Mineralsäuren wird ein Teil des Zystins regeneriert). Bei der Cd-Reaktion erfolgt also keine Superkontraktion. Kochungen in 2proz. Boraxlösung zerstören die Faser so stark, daß die Schrumpfung nicht mehr meßbar ist. Dieser von Speakman empfohlene Test auf Superkontraktion scheint uns nicht allgemein anwendbar zu sein, weil Kochungen mit diesem alkalischen Mittel zusätzliche Schädigungen der Eiweißkörper bewirken. — Auch Wollpräparate, deren Zystinbindungen durch Reduktionsmittel, wie Thioglykolsäure zu einem bestimmten Teil hydrierend gespalten sind[8]), verhalten sich hinsichtlich der Superkontraktion nicht einfach. Während der Reduktion fanden wir hier keine Superkontraktion, obwohl bis über die Hälfte der Zystinbindungen als SH-Gruppen vorlagen. Kocht man jedoch anschließend in Wasser, so erfolgt eine beträchtliche Schrumpfung, deren Deutung wieder nicht einwandfrei möglich ist, weil im Verlauf dieser Wasserkochung eine Stickstoffschädigung nachgewiesen wurde. Auch ist es merkwürdig, daß trotz der bei der Reduktion angewandten milden Bedingungen (40°, $p_H = 5{,}0$, 20 Stunden) nicht zu vernachlässigende Mengen Wollstickstoff in den Behandlungsbädern auftreten[9]), woraus mit einiger Sicherheit geschlossen werden darf, daß die Einwirkung von Thioglykolsäure auf Wolle sich nicht darauf beschränkt, die S-Bindungen des Zystins aufzuspalten.

Die heutige Situation ist demnach etwa folgendermaßen zusammenzufassen: Es ist bisher nicht zweifelsfrei gelungen, Reaktionen zu verwenden, die so geführt werden können, daß wirklich nur Zystinbindungen betroffen werden. Aus diesem Grunde kann das Auftreten oder Nichtauftreten von Schrumpfungen noch nicht mit der erforderlichen Sicherheit auf den Chemismus der Schwefelbindungen zurückgeführt werden. Wesentlich klarer liegen die Verhältnisse bei einer ganzen Reihe von Einwirkungen auf Keratinsubstanzen, die bestimmt Zystin überhaupt nicht angreifen, jedoch eine Superkontraktion in deutlichem Ausmaß herbeiführen. Zu dieser Gruppe gehören die Einwirkungen von Mineralsäuren, Säure abspaltenden Salzen usw[10]). Der chemische Mechanismus der Superkontraktion ist dabei zweifelsfrei derart, daß Peptidketten und Roste unter Sprengung eines Teiles der Peptidbindungen

[5]) E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Kolloid-Z. **100**, 293 (1942).

[6]) E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Kolloid-Z. **93**, 50 (1940).

[7]) J. B. Speakman, Nature (London) **1941**, 141.

[8]) In bisher unveröffentlichten Versuchen erreichten wir mit Raney-Nickel im Wasserstoffstrom bei 100° in wenigen Stunden bei Wolle einen sehr starken Schwefelabbau (von 3,73 auf 0,83 Proz. S).

[9]) Bis zu 28 Proz. der Disulfidgruppen der Roßhaare waren reduziert, 4,3 Proz. vom Gesamtstickstoff wurden hierbei gelöst.

[10]) Vgl. die Einwirkung von HCl auf Wolle, E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Melliands Textilber. **23**, 577 (1942).

zerkleinert werden und beim Erhitzen die Einrollung, die nach den Regeln der statistisch-kinetischen Theorie zu erwarten ist, eintreten kann.

Superkontraktion mit Formamid.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir einen anderen Typ der Einwirkungen besprechen, der ebenfalls zum Auftreten von Superkontraktion führt, wobei aber der chemische Abbau andersartig verläuft als beim Angriff durch Mineralsäuren. Erhitzt man Roßhaare mit Wasser in Bombenrohren auf Temperaturen über 110°, so kann man eine Schrumpfung auslösen. Die Veränderungen in Doppelbrechung sowie Quellungsanisotropie sind ausgeprägt, und im Röntgenogramm tritt ein fast isotropes d-Keratinröntgenogramm an Stelle des ursprünglichen α-Keratins. Chemisch findet man eine Sprengung eines Teiles der Zystinbindungen und wiederum das Auftreten abgebauter Anteile der Keratinsubstanz in den Behandlungsbädern, die aber zum Unterschied von den entsprechenden Flotten nach der Einwirkung von Mineralsäuren[11]) zu einem erheblichen Teil aus höhermolekularen Peptiden bestehen. Auch beim Sengen von Keratinhaaren spielen sich Vorgänge ab, die wir kürzlich[12]) als dem Wasserabbau bei höheren Temperaturen weitgehend analog erkannt haben. Die Haare „schmelzen" gewissermaßen in ihrem eigenen Sorptionswasser.

Wie sich Keratinfasern beim Erhitzen in Formamid verhalten, war bisher nicht untersucht worden. Es zeigte sich, daß Formamid die Schrumpfungstemperatur herabzusetzen vermag. Roßhaare beginnen in reinem Formamid, jeweils 10 Minuten erhitzt, schon bei 114° zu kontrahieren, erreichen bei 125° eine Verkürzung um 30 Proz. und lösen sich bei 145° bereits völlig auf. In der Fig. 1 sind die Schrumpfungen von Roßhaaren sowohl in reinem Formamid als auch in Wasser mit steigender Temperatur bei 10 Minuten langer Erhitzung aufgetragen[13]). Zur Auslösung einer Schrumpfung von 15 Proz. benötigt man hiernach mit Wasser eine Temperatur von 135°, mit Formamid aber nur eine solche von 115°.

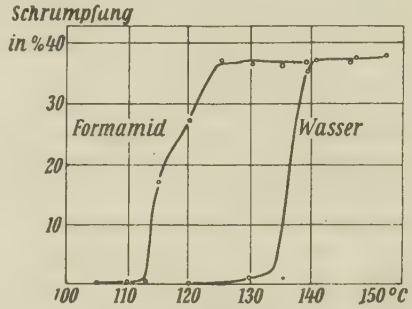


Fig. 1. Schrumpfung von Roßhaaren in Formamid und Wasser bei 10 Minuten langem Erhitzen.

Ähnliche Beziehungen findet man, wenn die Erhitzungsdauer auf drei Stunden ausgedehnt wird. Die Temperatur zur Erreichung einer bestimmten Verkürzung ist hier geringer, woraus bereits geschlossen werden kann, daß die Kontraktion nicht bei einem bestimmten Gleichgewichtspunkt wie etwa beim normalen Schmelzen erfolgt, vielmehr offenbar ein ganz bestimmtes, im einzelnen von Temperatur, Einwirkungsdauer und Art des chemischen Reagens abhängiges Ausmaß eines chemischen Abbaues eintreten muß, wodurch die Peptidketten und Roste freier und beweglicher werden und sich nunmehr durch Verdrehungen, Verbiegungen, Wellungen und dergleichen verkürzen können. Der gequollene Zustand und die erhöhte Temperatur sind weitere Voraussetzungen für den Ablauf dieser Vorgänge, als deren mechanische Folgeerscheinung schließlich eine Verkürzung der Faser erfolgt. Diese ist leicht und bequem festzustellen und liefert ein brauchbares Maß zur Beurteilung der eingetretenen Veränderungen.

Eigenartigerweise beobachteten wir beim Erhitzen von Roßhaaren in Gemischen von Formamid und Wasser keinen linearen Abfall der Schrumpfung beim Übergang von reinem Formamid zu reinem Wasser (unter gleichen Versuchsbedingungen), sondern ein deutliches Maximum der Schrumpfung. Die Fig. 3 zeigt einige Isothermen dieser Versuchsreihen. Die Ordinate verzeichnet die Schrumpfung, während auf der Abszisse die volumetrischen Mischungsverhältnisse Formamid : Wasser aufgetragen sind. Das Maximum der Schrumpfung tritt auf, wenn man mit einer Mischung aus 85 Volumteilen Formamid und 15 Teilen Wasser erhitzt[14]).

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob etwa p_H-Unterschiede der verschiedenen Mischungen eine Rolle für diese eigenartigen Unstetigkeiten spielen können. Es zeigte sich aber, daß die

[11]) Loc. cit. Fußnote 10.

[12]) Zur Kenntnis der Hitzeschrumpfung der Keratinfasern E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, loc. cit., Fußnote 1.

[13]) Hierzu wurden jeweils 10 Roßhaare mit Knoten verschiedener Zahl und Anordnung, welche eine Unterscheidung ermöglichen, versehen und in je 20 ccm Flüssigkeit in Bombenrohren in einem Phosphorsäurebad bei der angegebenen Temperatur erhitzt, darnach in einer großen Flotte gewaschen. Die einzelnen, teilweise stark abgebauten Haare wurden vorsichtig isoliert und möglichst locker, niemals in gestrecktem Zustand, auf Filtrierpapier getrocknet und ihre Länge zwischen den Knoten gemessen.

[14]) Das entspricht etwa einem Molverhältnis Formamid : Wasser wie 2:1.

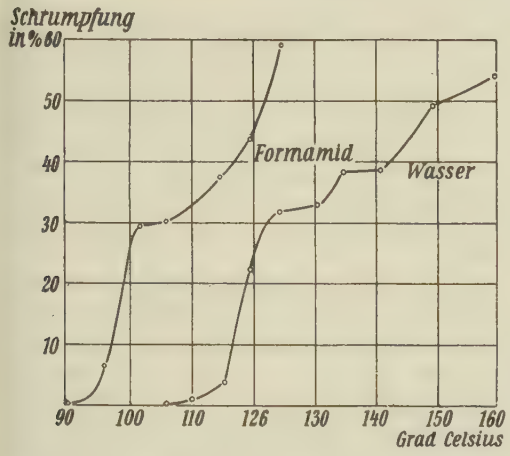


Fig. 2. Schrumpfung von Roßhaaren in Formamid und Wasser bei drei Stunden langem Erhitzen.

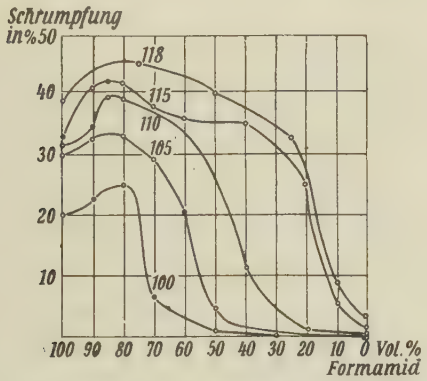


Fig. 3. Schrumpfung von Roßhaaren in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Formamid—Wasser bei drei Stunden langem Erhitzen.

p_H-Werte der Ansätze nach den Versuchen sich praktisch nicht voneinander unterscheiden (vgl. Tab. I). Die Tabelle I zeigt ferner eine besonders beachtliche Tatsache, daß nämlich der Zystingehalt der Haare bei der Einwirkung von Formamid und formamidreichen Gemischen trotz einer ausgeprägten Schrumpfung nicht betroffen wird. Wir haben demnach in der durch Formamid

Tabelle I. Abhängigkeit von Schrumpfung, Zystingehalt sowie p_H-Wert der Flotten von dem Mischungsverhältnis Formamid:Wasser nach dreistündigem Erhitzen von Roßhaaren bei 100° C.

Mischung Vol.-Proz. Formamid	Schrumpfung Proz.	Zystingehalt Proz.	p_H der Flotte
100	20,3	12,6	6,05
90	22,5	13,1	5,45
80	25,3	12,9	5,35
70	6,5	12,6	5,25
50	1,0	12,9	4,95
0	0,2	12,0	5,90
unbeh. Wolle	—	13,2	—

bewirkten Superkontraktion ein Beispiel für eine Schrumpfung, die sich nicht auf Veränderungen an den Zystinbindungen zurückführen läßt.

Bei der mikroskopischen Prüfung der mit Formamid geschrumpften Roßhaare zeigten sich an Quer- und Längsschnitten deutlich allgemeine Anzeichen der Schädigung (Verfärbung ins gelbe und schließlich braune usw.), die Schuppenkonturen sind gestört und undeutlich[15]). Die Dicke der Haare hat zugenommen, und zwar in einem solchen Ausmaß, daß die Verkürzung wieder ausgeglichen wird und somit das Volumen praktisch gleich bleibt. Erst bei Präparaten, die längere Zeit erhitzt und dabei abgebaut wurden, zeigt sich ein verringertes Volumen. Wir können aus derartigen mikrometrischen Messungen der Breite und Länge der Fasern vor und nach der Schrumpfung den Grad der Auflösung der Substanz herleiten, wobei allerdings vorausgesetzt wird, daß die Dichten praktisch gleich bleiben. Ein Beispiel hierfür ist in den beiden Versuchsreihen der Tabelle II zusammengestellt. Man erkennt das Gleichbleiben der Volumina bis zu einer Temperatur von 105° bei dreistündigem Erhitzen in Formamid bzw. 130° in Wasser. Bei höheren Temperaturen beginnt die Auflösung der Keratinsubstanz, die Fasern werden weitgehend abgebaut. Es ist auffallend, daß auch in den Kurvenzügen der Fig. 2 bei etwa derselben Temperatur Knickpunkte auftreten in dem Sinne, daß die Schrumpfung weniger rasch mit der Temperatur zunimmt und eine Kontraktion von 30—35 Proz. ausgezeichnet zu sein scheint.

Tabelle II. Volumina von Roßhaaren bei der Kontraktion nach 3stündigem Erhitzen.

Temperatur	Länge	Querschnitt	Volumen
	Formamid		
96	0,98	1,03	101
102	0,80	1,28	102
106	0,69	1,44	100
110	0,67	1,32	89
115	0,60	1,30	78
122	0,50	1,05	53
	Wasser		
120	0,78	1,28	100
125	0,69	1,46	101
130	0,67	1,49	100
135	0,62	1,45	90
140	0,62	1,19	74
160	0,47	0,64	30

[15]) Die Schuppenränder liegen näher beieinander als bei unbehandelten Haaren. Bei der weiter unten beschriebenen Formamidwolle z. B. nur noch durchschnittlich 6 μ gegen 12—14 μ. In Übereinstimmung hiermit stand die direkt gemessene Schrumpfung der Einzelfasern.

Die Röntgenstruktur von Formamidkeratin.

Zur Feststellung des Feinbaues untersuchten wir die Präparate mit der Röntgenmethode in Spezialfaserkammern[16]) unter Verwendung von CuKα-Strahlung. Nach 10 Minuten langem Erhitzen von Roßhaaren in Formamid sowie in Wasser beobachten wir eine Verwandlung des ursprünglichen α-Keratins über Zwischenstufen in das d-Keratinabbauprodukt vom Typ des β-Keratins. Bei geringen Schrumpfungsgraden tritt eine Überlagerung mit unverändertem α-Keratin auf, welche die Auswertung der Aufnahmen erschwert. Doch ist deutlich, daß es Zwischenstufen gibt, welche dem kürzlich beschriebenen [17]) p-Keratin ähneln, das beim Sengen tierischer Haare auftritt. Die nicht besonders ausgeprägten Unterschiede betreffen nicht die Lage der Interferenzen — in beiden Fällen handelt es sich um Diagramme vom β-Keratintyp —, man kann lediglich eine fortschreitende Verschärfung der Backboneinterferenz und Verwaschung der Seitenketteninterferenz beobachten. Die in Formamid geschrumpften Roßhaare zeigen das d-Keratindiagramm schon nach verhältnismäßig geringen Schrumpfungen, während die in Wasser verkürzten Haare im allgemeinen eher dem p-Diagramm ähnlich sind. Die Röntgenogramme der drei Stunden lang erhitzten Haare verhalten sich analog. Die Seitenketteninterferenz der in Formamid erhitzten Fasern liegt bei 9,8 Å, die der in Wasser geschrumpften Haare bei 10,3 Å. Die Abnahme der Anisotropie mit zunehmender Schrumpfung läßt sich durch Messung der Winkelbreite der 4,65 Å Interferenz anschaulich belegen, wie in der Tabelle III gezeigt wird.

Tabelle III. Röntgenaufnahmen von 3 Stunden erhitzten Roßhaaren.

Temperatur °C	Schrumpfung in Proz.	Diagrammtyp	Winkelbreite 4,65 Å in °
		Formamid	
96	6,6	α, p	
102	29,4	d	46
115	37,5	d	88
125	58,8	d	180
		Wasser	
120	22,1	p	
125	31,1	d,p	47
140	37,9	d,p	120
160	53,6	undef. Abbaudiagr.	180

Die 30—35 Proz. übersteigenden Schrumpfungen lassen sich nur durch starke Schädigung (vgl. oben) der Keratinsubstanz erreichen, von welcher beträchtliche Mengen gelöst werden. In den Röntgenogrammen ist das Einsetzen der Abbauschrumpfung nicht besonders gekennzeichnet. Das in Wasser von 160° stark geschädigte Präparat zeigt schließlich nur noch 2 undeutliche Debyeringe.

Die Quellungsanisotropie.

Die Anisotropie der Quellung gehört zu den charakteristischen Eigenschaften der Faserstoffe. Sie wird allgemein auf das Vorliegen langer, in der Faserrichtung orientierter Bauelemente zurückgeführt. Es ist verständlich, daß man das Quellungsverhalten durch chemische Einwirkungen verändern kann. Aufspaltungen von Bindungen in der Kettenrichtung wirken sich in einer Vergrößerung der Längsquellung aus. Eine größere Streuung der Einstellung der Ketten und Roste zur Faserrichtung, d. h. ein Orientierungsverlust, wirkt in der gleichen Weise. Während an Zellulosefasern systematische Messungen der Quellungsanisotropie üblich sind, liegen für Keratinhaare nur wenige Erfahrungen vor[18]). An erhitzten Haaren zeigten wir, wie parallel mit dem Orientierungsverlust auch die Anisotropie der Quellung abnimmt. Entsprechende Messungen an mit Formamid erhitzten Roßhaaren ergaben die Werte der Tabelle IV (vgl. Fig. 4).

Die Längsquellung steigt von einem sehr kleinen Ausgangswert bis auf über 6 Proz., während die Dicken- bzw. Querschnittsquellung abnimmt. Eigenartig ist die Tatsache, daß nur die wenig geschädigten Roßhaarproben ein gegenüber den unbehandelten Fasern erhöhtes Quellungsvolumen aufweisen, während die stärker abgebauten Haare nicht stärker quellen.

[16]) Der Primärstrahl wird einem Vorschlage von Kratky entsprechend mit einem 6 mm vor dem Film angebrachten Pfännchen aufgefangen. Der Abstand Präparat—Film beträgt 30 mm. Die Blende hat einen Durchmesser von 0,35 mm. Zur Abschwächung von Streustrahlung verwenden wir Filmfolien vor dem zu belichtenden Film. Die Belichtungszeit beträgt bei 20 mA 40—50 Minuten. Erfaßt werden Netzebenenabstände bis 30 Å. Die Röntgenaufnahmen konnten wir im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchführen, wofür wir Herrn Prof. Dr. K. Fischbeck und Herrn Dozenten Dr. Borchert auch an dieser Stelle herzlich danken.

[17]) Siehe Fußnote 1.

[18]) Th. Lochte und H. Brauckhoff [Biochem. Z. 312, 41 (1942)] fanden bei im „permanent set" befindlichen Haaren größere Längenveränderungen bei Feuchtigkeitswechsel als bei unbehandelten Haaren. Die Längsquellung der Haare ist also stark vergrößert, was wir als ein eindeutiges Zeichen dafür ansehen, daß im Gegensatz zu der Auffassung von Speakman, welcher hier neue stabile Querbindungen annimmt, die Fasern geschädigt und teilweise abgebaut sind und Bindungen gelöst wurden.

Tabelle IV. Die Quellung von 3 Stunden in Formamid erhitzten Roßhaaren.

Temperatur in °C	Längsquellung in Proz. I	Querschnittsquellung in Proz. II	Quellungsanisotropie III = II/I	Quellungsvolumen: Zunahme in Proz. gegen trockenen Zustand aus I und II
Test	0,2	21	105	21
90	1	54	54	55
96	2,7	34	12,6	38
102	5,5	25	4,6	32
106	5,1	19	3,7	25
115	6,3	19	3,0	26
120	6,3	16	2,5	23
125	6,2	16	2,6	23

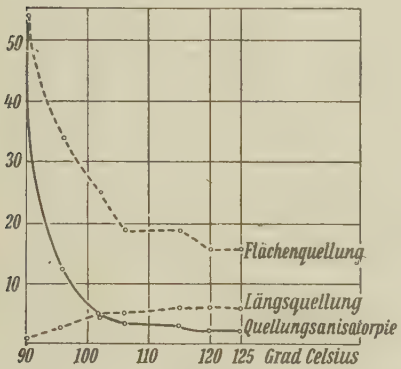


Fig. 4. Quellung von Roßhaaren nach dreistündigem Erhitzen.

Die Quellungen wurden an kurzen Faserstücken mikrometrisch ermittelt. Der Übergang zwischen der Quellung in Wasser und der Trocknung an der Luft wurde bis zur Konstanz der Änderungen von Länge und Breite der Faser wiederholt.

Die chemischen Veränderungen der Keratine nach dem Erhitzen in Formamid.

Die chemischen Veränderungen der Keratine bei der Behandlung mit siedendem Wasser oder von Wasser noch höherer Temperatur sind im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Formamidversuchen von Interesse, nachdem die oben geschilderten physikalischen Eigenschaften derart behandelter Keratinproben eine große Verwandtschaft zeigen. Es war schon längere Zeit bekannt, daß der Abbau der Keratine mit Wasser am ehesten einer partiellen Säurehydrolyse gleichkommt, d. h. die gelösten Keratinanteile stellen nicht Aminosäuren oder kleinere Peptide, sondern verhältnismäßig hochmolekulare Abbauprodukte vom Typ der Albumosen und Peptone dar[19]).

Bei der Reaktion von Keratinen mit Formamid verändern sich nicht nur die Eiweißkörper, sondern auch das Säureamid. Wir beschränkten uns darauf, die chemischen Veränderungen der Keratine zu untersuchen. Insbesondere sollten die Eigenschaften der gelösten Anteile bestimmt werden. Wir gingen von der histologisch einheitlicheren Schafwolle aus und verwandten hochgereinigte Wolle wie in früheren Arbeiten. Sie verhält sich beim Erhitzen mit Formamid analog wie die oben ausführlicher beschriebenen Roßhaare. In Vorversuchen wurde als passende Temperatur 120° ermittelt, wobei sich ein großer Teil der Wollsubstanz auflöst und das Gebiet der Schrumpfung unter milden Bedingungen absichtlich überschritten wird.

7,9 g Wolle (Trockengewicht) wurden mit 150 ccm Formamid (Präparat von Merck ohne weitere Reinigung) drei Stunden bei 120° ±1 in einem Phosphorsäurebad im elektrischen Trockenschrank erhitzt. Die Flotte ist braunrot geworden und wird nach dem Versuch abgequetscht. Die Wolle ist stark abgebaut und enthält häufig sehr kurze Faserbruchstücke (vgl. Fig. 5), sie wird von anhaftendem Formamid

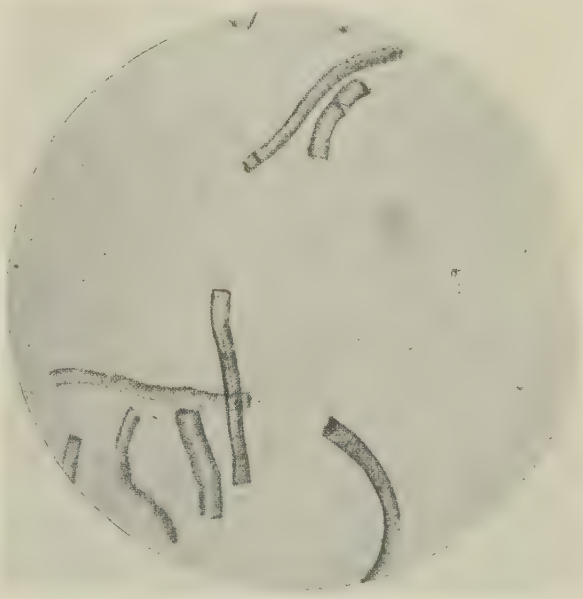


Fig. 5. Mikroaufnahme von Wolle nach dreistündigem Erhitzen in Formamid auf 120° C. Das Präparat enthält morsche Bruchstücke. Vergrößerung 80:1.

[19]) Vgl. Handbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten, Erster Band, 2. Teil, Chemie der Haut; Fr. Schaaf „Die Bildung hochmolekularer Abbauprodukte (Keratosen) durch milde Hydrolyse", S. 184.

und Abbauprodukten befreit, indem man dreimal mit je 150 ccm Wasser je 2 Stunden lang behandelt und mit weiteren 150 ccm nochmals 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Waschwässer werden mit der Hauptmenge des Formamid vereinigt. Bei zunehmendem Wasserzusatz entstehen Flockungen, die nach mehrtägigem Stehen bei 3—4° abgesaugt werden und nach dem Trocknen bei 105° 766 mg ausmachen. Mit gesättigter Kochsalzlösung entsteht ein weiterer Niederschlag, der nach kurzem Stehen in der Kälte gut filtrierbar ist; er wird über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wiegt 2,273 g. Beim Sättigen des Filtrates mit festem Kochsalz erhält man eine Trübung, die nach drei Tagen filtriert und bei 105° getrocknet eine Fraktion in einer Menge von 428 mg darstellt. Mit Eisenammoniakalaun läßt sich in dem Filtrat dieser drei Fällungen ein eiweißhaltiger Eisenhydroxydniederschlag gewinnen, der mit Ammoniak zersetzt wird. Das Filtrat unterzieht man im schwach sauren Gebiet einer Phosphorwolframsäurefällung und erhält hieraus nochmals 80 mg Wolleiweiß. Insgesamt wurden demnach 3,547 g gelöste Wollanteile isoliert. In anderer Weise, nämlich durch Wägung der gereinigten Wolle, wurde eine Löslichkeit von 3,72 g in hinreichender Übereinstimmung mit dem direkt ermittelten Wert festgestellt.

Eine Formamidkeratose.

Von den vier Fraktionen gelöster Wollsubstanz stellt die Kochsalzfällung den größten Anteil dar. Zusammen mit der ersten Fällung beträgt sie rund 35 Proz. der eingesetzten Wolle und 82 Proz. der gelösten Proteine. Die Substanz besteht aus einem gelblichen Pulver, das in Wasser stark quillt ohne sich zu lösen. Zur Reinigung wurde fünfmal mit je 100 ccm Wasser 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur behandelt, es lösen sich hierbei in der letzten Flotte nur 1,6 mg N. Die chemischen Eigenschaften dieses Körpers wurden gemeinsam mit denen der gereinigten Formamidwolle ermittelt und sind in der Tabelle V zusammengestellt[20]).

Tabelle V. Eigenschaften der Formamidwolle und der Formamidkeratose im Vergleich zu unbehandelter Wolle.

Substanz	C in Proz.	H in Proz.	N in Proz.	S in Proz.	Zystin in Proz.	Sorption in Proz.	Säurebindung in Milli-Valen je g	Alkalilöslichkeit in Proz.	Pankreatinlöslichkeit in Proz.
Wolle	51,56	6,68	16,50	3,78	12,6	9,0	0,80	5,5	10
Dieselbe mit Formamid abgebaut.	50,47	6,56	16,77	3,10	10,1	8,1	0,60	83	86
Die hierbei gelösten Anteile .	50,64	6,72	16,54	3,69	11,3	7,8	0,36	99	98

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Elementarzusammensetzung sowohl der abgebauten Wolle wie der hierbei gelösten Substanz sich nur wenig von der Ausgangswolle unterscheidet. Die Menge des Zystins hat im ganzen um etwas mehr als 15 Proz. abgenommen. Sorption und Säurebindung haben bei beiden Präparaten merklich abgenommen. Offenbar ist ein Teil der basischen Endgruppen der Seitenketten blockiert. Es konnte sich hier um nicht restlos ausgewaschene, gebundene Säure handeln, oder aber Säure und Säurereste sind eine chemische Bindung mit basischen Gruppen der Wollproteine eingegangen. Dazu kommt die Möglichkeit innerer Kondensationsreaktionen von primären und sekundären reaktionsfähigen Gruppen des Keratins. Um zu prüfen, ob locker gebundene Säure vorliegt, haben wir die Formamidwolle mit einem alkalischen Puffer zweimal je 24 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt ($p_H = 8{,}6$) und hierauf nicht weniger als 35mal jeweils 24 Stunden lang in destilliertes Wasser eingelegt. Die End-p_H-Werte nach dem langen Wässern blieben jedoch im sauren Gebiet ($p_H = 4{,}6$) und die Säurebindung und Sorption war im gleichen Maß wie vorher erniedrigt. Daraus schließen wir, daß ein Teil von basischen Wollgruppen im Verlauf des Formamidabbaues irreversibel ausgeschaltet worden ist. Dies würde auch die Abnahme der Quellung an mit Formamid erhitzten Roßhaaren verständlich erscheinen lassen. Welcher Art die neuen Bindungen sind, haben wir nicht näher untersucht. Blausäure und Formaldehyd entzogen sich dem chemischen Nachweis.

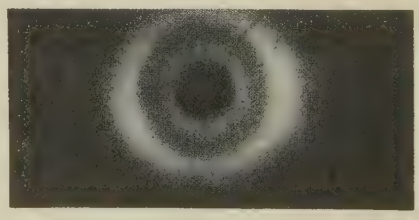


Fig. 6. Röntgenaufnahme der Formamidkeratose mit vier isotropen Linien bei Winkeln, welche Netzebenenabständen von 9,6 (Seitenkette), 4,69 (Backbone) 3,8$_4$ und 2,1$_4$ Å entsprechen. (Seemannkammer, 57,3 mm Durchmesser, Cu Kα-Strahlung, 1,5 Stunden belichtet, 20 mA).

[20]) Die Mikroelementaranalysen verdanken wir Herrn Dr.-Ing. habil. E. Wiesenberger vom Chemischen Institut Heidelberg.

Besonders große Veränderungen zeigen die Formamidpräparate in ihrem Verhalten gegen Alkalien und tryptische Enzyme. Sie werden in diesen Agenzien beinahe restlos gelöst[21]).

Der Feinbau der Formamidkeratose.

Das Röntgenogramm der Kochsalzfällung wurde in der Weise hergestellt, daß das Pulver im gequollenen Zustand bei 300 at zu einer 0,5 mm dicken Platte zusammengedrückt wurde. Das Röntgenstreubild (Fig. 6) deutet auf d-Keratin mit isotropen, etwas diffusen Ringen für den Seitenkettenabstand (9,6 Å) und die Backboneinterferenz (4,69 Å). Auch sind Ringe bei $3{,}8_6$ und $2{,}1_4$ Å erkennbar. Anzeichen für beigemischte anorganische Substanzen oder niedermolekulare Peptide und Aminsäuren fehlen. Die chemischen Ergebnisse im Verein mit dem Röntgenbefund und der Tatsache, daß das Produkt in Wasser unlöslich ist, sprechen dafür, daß wir es mit einem hochmolekularen Eiweißkörper zu tun haben, einem Abbauprodukt des Keratins, die man in der Eiweißchemie Keratosen zu nennen pflegt. Es handelt sich jedoch hierbei nicht um eine wasserlösliche Albumose, sondern einen unlöslichen Körper, der seine Verwandtschaft mit der auch in Formamid ungelöst zurückbleibenden Wolle durch die Analogie der Röntgenogramme zu erkennen gibt. Diese Formamidwolle selbst gibt nämlich ebenfalls ein d-Keratinstreubild mit dem Unterschied, daß die Backboneinterferenz schärfer als bei der Keratose gefunden wird. Offensichtlich sind die Roste bei der Formamidwolle noch weiter ausgedehnt als bei der in Formamid löslichen Keratose[22]). Röntgenaufnahmen der gepreßten Keratose in zwei aufeinander senkrechten Richtungen zeigen Intensitätsunterschiede im gleichen Sinne, wie wir es früher an Randzonen verschiedener Keratine fanden. Auch die Formamidkeratose enthält demnach flache Peptidroste und Mizellen, welche sich beim Pressen bevorzugt senkrecht zur Druckrichtung einstellen.

Der Mechanismus der Reaktion von Formamid mit Keratinen.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß die Keratine imstande sind, beim Erhitzen mit Formamid auf Temperaturen in der Nähe von 100° beträchtliche Veränderungen einzugehen. Es tritt eine Schrumpfung auf mit allen hierbei gewöhnlich beobachteten Erscheinungen: Die Quellungsanisotropie nimmt ab, die Doppelbrechung verschwindet schließlich und im Röntgenogramm erkennt man die bedeutend weniger orientierten Linien des d-Keratinabbauproduktes. Die Mizellen haben demnach einen großen Teil ihrer Orientierung verloren und sind irreversibel vom α-Keratin in den β-Keratintyp übergegangen. Chemisch gesehen zeigt sich keine Verringerung der Zahl der Zystinbindungen bei Einwirkungen, die so geführt werden, daß eine starke Schrumpfung mit allen physikalischen typischen Erscheinungen auftritt. Man kann jedoch eine geringe Spaltung der Zystinbindungen feststellen, wenn man die Behandlung mit Formamid so stark wählt, daß sich hierbei ein großer Teil der Keratinsubstanz auflöst. Da Formamid stark hygroskopisch ist und bestimmte Wassermengen in den Keratinen als Sorptionswasser zugegen sind, kann der Zystinabfall hier auch auf der für Wasser bekannten Spaltung des Zystins beruhen[23]). Daneben sind Einwirkungen von Zersetzungsprodukten des Formamids denkbar[24]). Wir glauben, daß die Mitwirkung der Zystinbindungen bei den beschriebenen Veränderungen der Keratine höchstens eine geringfügige ist. Von bedeutend größerer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß ein Teil der Keratine bei der Behandlung mit heißem Formamid in Lösung geht und zwar in einer Form, die teilweise schon in Wasser, ziemlich vollständig aber beim Versetzen mit Kochsalz ausfällt und eine hochmolekulare Keratose darstellt. Es hat also selbst bei der bewußten Übertreibung der Behandlung nur ein geringer chemischer Abbau stattgefunden und Aminosäuren oder niedermolekulare Abbauprodukte wurden nicht nachgewiesen. Die Wirksamkeit des Formamids scheint demnach eher eine physikalische zu sein: bestimmte, im einzelnen noch nicht näher bekannte Vernetzungen und Gruppen im Keratingerüst werden gelöst, die Aggregation der Roste und Ketten herabgesetzt und diesen Bauelementen damit die Möglichkeit gegeben, durch Verkürzung den

[21]) Hierüber berichten wir a. a. O. ausführlicher. Bei der Pankreatinverdauung von Formamidwolle verbleiben nur noch Schuppenzellen, isoliert sowie in Verbänden, und Subkutisschläuche, die im Aussehen den kürzlich von H. Lehmann [Melliands Textilber. **25**, 1 (1944)] veröffentlichten Mikroaufnahmen entsprechen. Lehmann fand eine neue präparative Methode zur Isolierung der Subkutis durch Faserabbau mit Formaldehyd.

[22]) Die Keratose wurde bei der Erhitzung der Wolle in Formamid in Lösung gebracht. Das gereinigte Präparat löst sich in kaltem Formamid wenig, erst beim Erhitzen auf etwa 100° löst es sich erneut auf.

[23]) Vgl. Schöberl, Collegium **1936**, 412.

[24]) Beim Erhitzen von Formamid mit Keratinen können sich außer den Hydrolyseprodukten (Ameisensäure und Ammoniak) u. a. auch Blausäure, Formaldehyd und Methanol bilden. Wir haben die chemischen Veränderungen des Formamids bei dieser Reaktion nicht untersucht und nur festgestellt, daß bereits Erhitzen ohne Keratin die Wirksamkeit des Formamids stark herabsetzt, demnach Zersetzungen auftreten und eine reine Formamidreaktion bei den höheren Temperaturen nicht anzunehmen ist.

statistisch-kinetisch wahrscheinlicheren Zustand zu erreichen. Man kann sich verschiedenartige Vorstellungen über den Angriffspunkt des Formamids machen, die aber experimenteller Begründung bedürfen. Aus dem Röntgenogramm geht lediglich hervor, daß die Lockerung zunächst zwischen den Rosten einsetzt und erst bei stärkerer Einwirkung, wobei größere Mengen der Keratinsubstanz gelöst werden, auch die Roste selbst an Ordnung verlieren.

Sollten sich die angestellten Überlegungen als richtig erweisen, so wäre in der Formamidreaktion ein weiterer Typ eines Keratinabbaues, der zur Superkontraktion führt, aufgezeigt. In anderer Weise als bei der Einwirkung von Mineralsäuren, welche Peptidbindungen spalten und einen starken chemischen Abbau bewirken, löst Formamid und verwandte Körper zwischenmolekulare Bindungen, welche in mannigfacher Weise zwischen den Peptidschichten und -ketten bestehen.

Es liegt nahe, bei der großen Verwandtschaft dieser Erscheinungen mit den Veränderungen bei der Behandlung von Keratinen mit Wasser auch diese in der Textilchemie besonders wichtige Einwirkungsart ähnlich aufzufassen. Wasser hat bei höheren Temperaturen ebenfalls die Eigenschaft, bei verhältnismäßig geringem Abbau hochmolekulare Körper aus Keratinen freizumachen, wie eine größere Anzahl älterer Keratinarbeiten gezeigt haben. Zum Unterschied von Formamid ist aber das Lösungsvermögen erst bei höheren Temperaturen genügend groß, bei welchen gleichzeitig bereits ein beträchtlicher Abbau des Zystins und eine Verringerung der Teilchengröße (Übergang zu wasserlöslichen Keratosen) einhergeht. Alles spricht dafür, daß diese Veränderungen eher sekundärer Art sind und deren einseitige Betrachtung das Wesen des eigentlichen Vorganges nur zu leicht verdecken kann.

Wir sind uns darüber im klaren, daß eine endgültige Deutung der Vorgänge, die zur Superkontraktion führen, mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit noch nicht herbeigeführt ist. Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheinen allgemein nur solche Einwirkungen eine Superkontraktion nach sich zu ziehen, welche zum mindesten nach übertriebener Behandlung eine starke Schädigung der Eiweißkörper auslösen. Es kann nicht genug auf diesen wesentlichen Punkt hingewiesen werden, und es scheint nicht angängig, den bei derartigen Reaktionen eintretenden Faserabbau bei der Diskussion außer acht zu lassen[25]). Bei allen diesbezüglichen Untersuchungen sollten außer den physikalischen und histologischen Veränderungen insbesondere die chemischen Umsetzungen messend verfolgt werden. Daß außer den leicht erfaßbaren Zystinbindungen den Peptidbindungen eine erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden ist, haben wir wiederholt zum Ausdruck gebracht. Darüber hinaus sollte man das Verhalten der flachen Peptidroste[26]) in den Keratinen verfolgen und Methoden zur Anwendung bringen, die es erlauben, die Verhängung der Peptidketten zu Rosten vermittels der CO—NH-Gruppen in ihrer Abhängigkeit von den äußeren Einwirkungen und beim Abbau zu erfassen. Die Röntgenmethode hat in der vorliegenden Arbeit ergeben, daß im Verlauf der Formamideinwirkung auf Keratinfasern zunächst eine Kristallisation zum d-Keratin (β-Keratintyp), bei stärkeren Einwirkungen jedoch ein deutlicher Abbau stattfindet, indem die Ordnung der Ketten innerhalb der Roste geringer wird, weil der seitliche Zusammenhalt durch die Kräfte zwischen den CO—NH-Bindungen abgenommen hat.

Zusammenfassung.

1. Keratinhaare schrumpfen in Formamid erhitzt bei niedrigeren Temperaturen als in Wasser. Die größte Schrumpfung wird bei Anwendung einer Formamid—Wassermischung des Volumverhältnisses 85:15 erreicht.

2. Mit fortschreitender Schrumpfung nimmt die Quellungsanisotropie der Keratinhaare ab, und im Röntgenogramm treten die Linien des p- und d-Keratins vom Typ des β-Keratins auf.

Faraday Soc. (London) **1943**. Hiernach kontrahieren mit Formaldehyd behandelte Menschenhaare in Natriumbisulfit wie unbehandelte Haare. Hatte man bei p_H-Werten unter 3 und über 9 mit Formaldehyd behandelt, so ist die Superkontraktion geringer. Unter diesen Bedingungen nimmt nach Stoves jedoch der Dehnungsindex ab, die Fasern haben demnach eine Schädigung erlitten, so daß sie bei der nachfolgenden Bisulfitbehandlung nur noch eine verringerte Schrumpfung erleiden können. An Stelle dieser einfachen Deutung werden von Stoves ziemlich verwickelte Hypothesen über ein Zusammenwirken von neu entstandenen Querbindungen gegeben, von denen der eine Typ beständig gegen Bisulfit ist, während die andere Bindungsart gelöst wird. Ohne Kondensationsreaktionen der Keratine mit Formaldehyd in Abrede zu stellen, halten wir diese Hypothesen für nicht genügend begründet, zumal außer der Dehnungsarbeit keine Analysen vorliegen.

[26]) Den Peptidrosten in Keratinen und bei Kollagen [Peptidketten in der Backbone-Ebene vgl. H. Nowotny und H. Zahn, Z. physik. Chem. **192**, 333 (1943)] entspricht bei Superpolyamiden ein ebenes Gebilde, welches durch die bevorzugte Verhängung der Kettenmoleküle in der einen Richtung entsteht. W. Broser, K. Goldstein und H. E. Krüger haben wichtige Eigenschaften auf dieses Bauelement zurückführen können [Kolloid-Z. **106**, 187 (1944)].

3. Bei stärkeren Einwirkungen wird ein beträchtlicher Teil der Keratinsubstanz aufgelöst, wobei sich die Elementarzusammensetzung nur wenig ändert. Die gelösten Eiweißkörper sind hochmolekular, unlöslich in Wasser und geben ein d-Keratinröntgenogramm.

4. Die Versuche werden in der Weise gedeutet, daß Formamid und verwandte Substanzen im wesentlichen dispergierend wirken und den Keratinketten und Rosten die Möglichkeit geben, sich gemäß den Regeln der statistisch-kinetischen Theorie einzurollen, wodurch sich die Faser als Ganzes verkürzt (physikalische Auffassung der Superkontraktion).

* * *

Herrn Dr. H. Nowotny, Stuttgart, danken wir für fördernde Mitarbeit, der Wirtschaftsgruppe Textilindustrie für die Unterstützung der Arbeit.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr. Schramek)

Über die Kettenlängenverteilung der luft- und chemischgereiften Alkalizellulosen.

Von H. A. Wannow (Dresden)
gemeinsam mit Charlotte Feickert.

(Eingegangen am 20. Juni 1944)

A. Einleitung.

Während bis vor kurzem bei der Viskosebereitung der Zellstoff in Blattform in Tauchpressen in Alkalizellulose übergeführt, d. h. „merzerisiert" wurde, wird in neuerer Zeit vielfach die Zellulose in Flockenform mit der Natronlauge durchtränkt und durchgearbeitet. Dieses Verfahren bietet deswegen besondere Vorteile, weil es auf diese Weise möglich ist, den Zellstoffbrei nach dem Aufschluß unmittelbar mit Natronlauge zu tränken unter Vermeidung der vorherigen Herstellung von Zellstofftafeln und ihrer später erfolgten Wiederzerkleinerung.

Diese letzte Form der Alkalisierung wird gewöhnlich als Maisch- oder Naßalkalisierung bezeichnet.

Vor der Weiterverarbeitung wird die Alkalizellulose der sogenannten Vorreife unterzogen, d. h. sie wird nach Abpressen des größten Teiles der überschüssigen Natronlauge in möglichst fein zerteiltem (zerfasertem) Zustande eine Zeitlang unter Luftzutritt bei genauer Einhaltung einer bestimmten mäßigen Temperatur sich selbst überlassen, wobei durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes ein weiterer Aufschluß der Zellulosefaser durch oxydative Verkleinerung des Zellulosemoleküls stattfindet.

Gegenüber diesem meist mehrere Tage dauernden Vorgang der „Luftreife" des alkalisierten Zellstoffes hat heute in der Industrie die rascher verlaufende sogenannte „Chemische Reife" Eingang gefunden, deren Wesen darin besteht, daß der Alkalisierungslauge Oxydationsmittel zugesetzt werden, welche den langwierigen Vorgang der „Luftreife" in wenigen Stunden bewirken.

Die „Chemische Reife" wird gewöhnlich in Verbindung mit der Maischalkalisierung vorgenommen. Als Oxydationsmittel dient meist Wasserstoffsuperoxyd, das der Tauchlauge kurz vor dem Eintragen der Zellulose zugesetzt wird.

Für die fasererzeugende Industrie ist es nun wichtig zu wissen, ob in der Qualität der nach beiden Verfahren gelieferten Produkte Unterschiede bestehen.

Trotz der Bedeutung dieser Frage finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten, die sich mit vergleichenden Untersuchungen der „Luftreife" und „Chemischen Reife" befassen. W. Schieber[1]) und H. Dolmetsch und F. Reinecke[2]) versuchen an Hand von Kettenlängendiagrammen der Alkalizellulosen zu beweisen, daß die Chemische Reife in Verbindung mit der Naßalkalisierung besser sei als die Luftreife, weil nach ihrer Meinung die Chemische Reife die langen Moleküle im stärkeren Maße abbaut und daher wenige Anteile mit niedrigem Polymerisationsgrad entstehen.

Die Unterschiede in den Kettenlängendiagrammen können auch auf andere Ursachen zurückgeführt werden. So sind in den genannten Arbeiten die vergleichenden Untersuchungen der beiden Reifeverfahren an verschiedenen Ausgangszellstoffen vorgenommen worden. Dazu kommt, daß die Fraktionierungen anscheinend nicht an abgebauten Produkten von gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad durchgeführt worden sind, so daß ein Vergleich der Kettenlängendiagramme erschwert ist. Weiterhin sind die Fraktionierungen nach der Methode der fraktionierten Auflösung vorgenommen worden, die nach Untersuchungen von J. Jurisch[3]) der Methode der fraktionierten Fällung unterlegen ist.

Auch J. Jurisch[4]) befaßt sich mit der chemischen Vorreife und wir finden in seinen

[1]) W. Schieber, Papierfabrikant **1939**, 245.
[2]) H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle und Dtsch. Kunstseiden-Ztg. **5** (1939).
[3]) J. Jurisch, Chemiker-Ztg. **64**, 269 (1940).
[4]) J. Jurisch, Jentgens Kunstseide und Zellwolle **23**, 266 (1941); Angew. Chem. **54**, 305 (1941).

Arbeiten die Bemerkung: „Es ist möglich, durch geeignete Änderung der Bedingungen die Polymolekularität zu beeinflussen. Vergleichmäßigend auf diese wirkt die oxydative Alkalisierung, weil hierbei das Oxydationsmittel in flüssiger Phase sehr gleichmäßig in die Zellstoffaser hineingetragen wird." Experimentelles Material, um diese Behauptung zu stützen, findet sich aber in den Veröffentlichungen von Jurisch nicht. Unserer Meinung nach ist es durchaus möglich, daß umgekehrt die langsame Luftreife hinsichtlich der Molekülgrößenverteilung zu gleichmäßigeren Abbauprodukten führen kann als die schnell und energisch verlaufende chemische Vorreife, bei der durch ungleichmäßigen Angriff des Oxydationsmittels ungleichmäßige Produkte entstehen können. Das geringe bisher vorliegende Experimentalmaterial erlaubt jedoch kein abschließendes Urteil über die unterschiedliche Polymolekularität der verschieden gereiften Alkalizellulosen. Nur genaue und sorgfältig ausgeführte Untersuchungen der Kettenlängenverteilungen können darüber Aufschluß geben. Um den Einfluß des Reifeverfahrens auf die Polymolekularität zu untersuchen, haben wir auf Anregung und mit Unterstützung der Firma Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., vergleichende Untersuchungen unternommen. Es wurden aus dem gleichen Ausgangsmaterial zwei Zellstoffproben hergestellt und untersucht, von denen die eine durch Chemische Reife und die andere durch Luftreife auf annähernd den gleichen Polymerisationsgrad abgebaut worden waren. Im folgenden sollen die Versuche beschrieben werden, die zur Klärung dieser Frage angestellt wurden.

B. Methodisches.

1. Herstellung und Reife der Alkalizellulosen.
   a) Chemische Reife,
   b) Luftreife,
   c) Zeitlicher Verlauf des Abbaues.
2. Nitrierung und Fraktionierung der Zellstoffe.
3. Viskosimetrische und osmotische Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Herstellung und Reife der Alkalizellulosen.

a) Chemisch gereifter Zellstoff. 0,8 kg Uddeholm-Fichtenzellstoff wurde in einer Tauchpresse einige Minuten mit 16 kg 18 gewichtsproz. techn. Natronlauge getaucht, auf etwa das 3fache Gewicht abgepreßt und 1 Stunde bei 18° in einem Küpper-Zerfaserer zerfasert. Während dieser Zeit wurde die gleiche Tauchlauge einschließlich der Preßlauge vorgewärmt und in einen Xanthatkneter gegeben, dessen Temperatur durch Zugeben kleiner Mengen heißen Wassers in den Kühlmantel auf wenige Zehntel Grad genau auf 35° C gehalten werden konnte. Die zerfaserte Alkalizellulose wurde in die Tauchlauge gegeben, nachdem ein Gemisch von 20 g Wasserstoffsuperoxyd 40 Vol.-proz. (technische Spezialqualität „T" der Degussa) mit 40 ccm Wasser der Tauchlauge zugefügt war.

Zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit der Zellulose wurden in kurzen Zeitabständen Proben entnommen, die von der überschüssigen Lauge durch schnelles Absaugen und Abpressen befreit, dann durch Behandlung mit 10 proz. Essigsäure entalkalisiert, ausgewaschen mit destilliertem Wasser und im Trokkenschrank bei 50° C getrocknet wurden. Von diesen Proben wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad in Cuoxam bestimmt.

b) Luftgereifter Zellstoff. Arbeitsgang und Zusammensetzung der Maische wurden so ausgeführt, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, jedoch kein H_2O_2-Zusatz. Nach 90 Minuten Maischalkalisierung bei 35° C wurde eine größere Menge der nassen Alkalizellulose dem Xanthatkneter entnommen, in Batistbeutel gefüllt, $^1/_4$ Stunde abgeschleudert und $^1/_2$ Stunde bei 18° zerfasert. Zusammensetzung der Alkalizellulose ca. 15—16 Proz. Alkali, 23—24 Proz. Zellulose. Luftreife in einer geschlossenen locker gefüllten 5-Liter-Weithalsflasche im Thermostaten bei 20° C. Probeentnahmen erfolgten ebenfalls in bestimmten Zeitabständen. Das Neutralisieren usw. wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

c) Zeitlicher Verlauf des Abbaues von chemisch- und luftgereiftem Zellstoff. Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf des Abbaues des Zellulosemoleküls bei Chemischer Reife und Luftreife. Auf der Ordinate der graphischen Darstellung ist der Durchschnittspolymerisationsgrad aufgetragen, auf der Abzisse die Reifezeit in Stunden. Die Polymerisationsgrade wurden nach Staudinger in Cuoxam ermittelt.

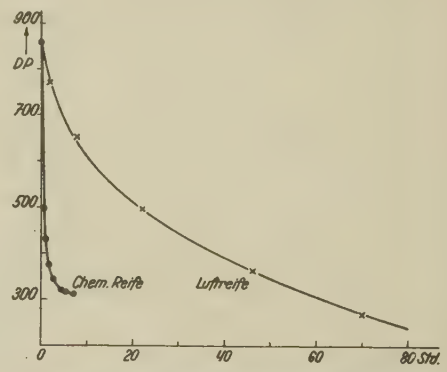


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf des Zellulosemolekülabbaues bei der Luft- und Chemischen Reife.

Während bei der Luftreife eine verhältnismäßig flache hyperbolische Kurve erhalten wird, beobachtet man bei der Chemischen Reife eine in den ersten Stunden zunächst steil abfallende Kurve, die aber nach etwa 5 Stunden einen horizontalen Verlauf annimmt. Offenbar ist nach dieser Zeit das gesamte H_2O_2 von der Zellulose und den oxydablen Begleitsubstanzen aufgebraucht worden. Der Vergleich der beiden Kurven miteinander zeigt die große Beschleunigung des Reifevorganges bei der Anwendung von Oxydationsmitteln. Während z. B. ein Abbau

des Zellstoffes auf DP = 320 bei der Luftreife von 20° C ca. 60 Stunden dauert, vollzieht sich diese Polymerisationsgradabnahme bei der Chemischen Reife in etwa 5 Stunden, was eine große Zeitersparnis bedeutet.

Herstellung der Proben von luft- und chemischgereiftem Zellstoff mit gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad.

Aus der Fig. 1 geht hervor, daß die Chemische Reife von 5 Stunden einer Luftreife von 60 Stunden entspricht. Zum Vergleich der beiden Reifeverfahren wurden nochmals zwei Naßalkalisierungen mit und ohne H_2O_2-Zusatz angesetzt, von denen größere Proben nach 5 bzw. $1^1/_2$ Stunden entnommen wurden. Diese Proben wurden in Batistbeutel gefüllt und $^1/_4$ Stunde geschleudert, wobei die Zentrifugate folgende Analysenergebnisse ergaben: Ca. 15—16 Proz. Alkali, 23—24 Proz. Zellulose. Die chemisch gereifte Natronzellulose wurde sofort nach dem Schleudern abgesäuert, während die andere Probe ohne H_2O_2-Zusatz $^1/_2$ Stunde zerfasert und in einer 5-Liter-Weithalsflasche 60 Stunden im Thermostaten bei 20° C luftgereift wurde. Absäuern mit 10proz. Essigsäure, Auswaschen und Trocknen wurden berei's oben beschrieben.

2. Nitrierung und Fraktionierung der Zellstoffe.

Je 10 g des auf ca. DP = 300 luft- bzw. chemisch gereiften Zellstoffs wurden sorgfältig zerzupft und im luftfeuchten Zustand in je 500 ccm eines Phosphorsäure-Salpetersäure-Nitriergemisches der Zusammensetzung: 100 Gewichtsteile 83 proz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1,70), 114 Gewichtsteile Phosphorpentoxyd, 140 Gewichtsteile rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52)[5]) eingetragen und bei 20° C 1 Stunde unter öfters wiederholtem Schütteln nitriert. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Probe auf einen Büchnertrichter gegeben, der größte Teil der überschüssigen Nitriersäure unter Quetschen mit einem Glasstopfen abgesaugt, und der Rest durch schnelles Durchsaugen zunächst einer größeren Menge 50proz. gekühlter Essigsäure von 0° C, dann gesättigter Sodalösung entfernt. Nach 24stündigem Auswaschen mit fließendem destilliertem Wasser wurden die Proben zur Stabilisierung einige Stunden mit Methylalkohol behandelt, bei Zimmertemperatur an der Luft und anschließend im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Die Stickstoffgehalte der Zellulosenitrate wurden nach Lunge mit Hilfe des schlauchlosen Nitrometers für halbmikrochemische Arbeitsweise von E. Berl[6]) und Mitarbeitern bestimmt. Probeanalysen mit KNO_3 und Vergleichsbestimmungen mit der in der Nitrozelluloseindustrie anerkannten Methode von Schulze-Tiemann[7]) ergaben gute Genauigkeit des Berlschen Nitrometers.

Zur Fraktionierung wurden 5 g der Nitrozellulose in 1 Liter Azeton in einer Flasche aus Jenaer Glas gelöst und zur Entfernung geringer Mengen ungelöster Stoffe durch eine G 2-Fritte filtriert. Durch Eintrocknen einer kleineren Menge des Filtrates und Wägen des im Hochvakuum getrockneten Rückstandes wurde die genaue Nitrozellulosekonzentration bestimmt. Die Fraktionierung erfolgte gemäß den Angaben von J. Jurisch[8]) durch langsamen Zusatz von destilliertem Wasser aus einer Bürette in die Lösung, deren Temperatur auf 20° gehalten wurde. Zunächst fiel die Nitrozellulose klumpig aus. Dieser Niederschlag muß durch kräftiges Schütteln wieder gelöst werden, bevor mehr Fällungsmittel zugesetzt wird. Schließlich bildete sich beim weiteren Zusatz von Wasser eine fein verteilte opaleszierende Trübung, welche die 1. Hauptfraktion darstellt. Nach der Arbeitsvorschrift von G. V. Schulz[9]) wurde das Gefäß 1—2 Tage in einem Thermostaten von 20° C gestellt. In dieser Zeit setzte sich der Niederschlag am Boden ab und konnte durch Dekantieren von der Lösung getrennt werden. In gleicher Weise wurden die weiteren Fraktionen hergestellt. Zuweilen konnte auch beim tagelangen Stehenlassen im Thermostaten kein vollständiges Absitzen des Niederschlages erzielt werden, dann leistete eine große Laboratiumszentrifuge gute Dienste. Fiel schließlich beim Zusatz von größeren Mengen Wasser nur wenig Nitrozellulose aus, so ist das ein Zeichen, daß in der Lösung nur noch die niedermolekularen Anteile vorliegen. Dann wurde die letzte Fraktion so gewonnen, daß das Azeton im Vakuum bei niederen Temperaturen bis fast zur Trockne eingedampft wurde, wobei die restliche Nitrozellulose zurückblieb.

Um eine schärfere und wirksamere Fraktionierung zu erzielen[10]), wurden die ersten beiden Fraktionen zweimal gefällt, dies geschah folgendermaßen: Die 1. Hauptfraktion wurde wieder in Azeton gelöst und davon ein Teil durch Zusatz von Wasser ausgefällt (Fraktion 1). Der im wässerigen Azeton gelöste Rest wurde in die Masse zurückgegeben, aus der dann erst die 2. Hauptfraktion ausgefällt wurde, die in gleicher Weise in zwei Anteile zerlegt wurde. Die weiteren Fraktionen wurden nur einmal gefällt.

Bis auf die letzte Fraktion (Rest) wurden sämtliche Fraktionen nochmals in Azeton aufgelöst, die Lösung durch eine G 2-Fritte filtriert und durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Getrocknet wurden die Fraktionen an der Luft bei Temperaturen bis 35° C und anschließend im Hochvakuum über P_2O_5.

Wegen der Alkaliempfindlichkeit der Nitrozelluloselösungen wurden Geräte aus Jenaer Glas verwendet. Die Einwirkung von Licht wurde vermieden.

3. Viskosimetrische und osmometrische Molekulargewichtsbestimmung.

Berechnung des Polymerisationsgrades aus Viskositätsdaten.

Sowohl an den Ausgangssubstanzen als auch an den einzelnen Fraktionen wurden viskosimetrische Polymerisationsgradmessungen nach H. Staudinger[11]) ausgeführt, wobei die Polymerisationsgrade nach folgender Beziehung berechnet wurden:

$$P = \frac{\lim \left[\frac{\eta sp}{c}\right]_{c \to 0}}{Km},$$

[5]) Vgl. H. Dolmetsch und F. Reinecke, loc. cit.

[6]) E. Berl, K. Hofmann und R. Bemmann, Chem. Fabrik **32**, 359 (1929).

[7]) Vgl. O. Reinhold, Nitrozellulose **1931**, 216.

[8]) J. Jurisch, Chemiker-Ztg. **64**, 269 (1940).

[9]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

[10]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 47 (1939).

[11]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. (Braunschweig 1941).

worin η_{sp} die spezifische Viskosität, c die Konzentration und Km eine Konstante bedeuten.

Der Grenzwert von η_{sp}/c bei der Konzentration $c = 0$ wurde aus den η_{sp}/c-Werten bei endlichen Konzentrationen nach einer von G. V. Schulz und F. Blaschke[12]) angegebenen Formel berechnet, die wie folgt lautet:

$$\lim \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to o} = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K\eta \cdot \eta_{sp}}.$$

Darin ist $K\eta$ eine Konstante, welche nach E. Husemann und G. V. Schulz[13]) für Nitrozellulose in Azeton 0,315 beträgt. Versuche im hiesigen Laboratorium bestätigten die Gültigkeit dieser Formel.

Da die K_η-Konstante der Formel von Schulz und Blaschke für Zellulose in Cuoxam unseres Wissens nicht bekannt ist, wurde bei der Berechnung dieser Werte die Viskositätskonzentrationsformel von Bredée und de Booys[14]) benutzt:

$$\lim \left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to o} = \frac{6\,(\sqrt[6]{\eta_{rel}} - 1)}{c}.$$

Als Km-Konstante in der Staudingerschen Beziehung wurden die Werte 5×10^{-4} für Zellulose in Azeton und für Zellulosenitrat in Azeton 11×10^{-4} benutzt. Der letztere Wert hat jedoch nach H. Staudinger und E. Husemann[15]) nur Gültigkeit für reine Zellulosen. An Nitrozellulosen, die aus Holzzellulosen gewonnen wurden, fanden die genannten Autoren Werte zwischen $23{,}3 \times 10^{-4}$ und $11{,}5 \times 10^{-4}$. Weiterhin hat der Stickstoffgehalt einen großen Einfluß auf die Viskosität der Nitrozelluloselösungen und somit auf die Km-Konstante[16]). Wegen dieser Unsicherheit der viskosimetrisch ermittelten Polymerisationsgrade wurden auch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, auf die weiter unten eingegangen wird.

Ausführungen der Viskositätsmessungen.

Die Viskositätsmessungen in Cuoxam (13 g/l Cu, 200 g/l NH_3) wurden mit einer bereits beschriebenen Apparatur unter Luftabschluß durchgeführt[17]). Für die Messungen an Nitrozellulosen in Azeton dienten Kapillarviskosimeter nach Ostwald mit folgenden Abmessungen:

Kapillarradius = 0,019 cm, Kapillarlänge = 9 cm, Ausflußvolumen 2 cm^3, Durchflußzeit für H_2O von $20^0 \sim 400$ Sek., Durchflußzeit für H_2O von $20^0 \sim 400$ Sek. Die Hagenbeck-Korrektur wurde bei der Berechnung der Viskositäten berücksichtigt. Die Proben wurden in Meßkölbchen aus Jenaer Glas eingewogen und in Azeton (purissimum, Merck) gelöst.

Osmotische Messungen.

Die Bestimmung des osmotischen Drucks der Nitrozellulosen in Azeton wurde mit Osmometern mit Gleichgewichtseinstellung nach G. V. Schulz[18]) durchgeführt. Als Membranen dienten Ultrazellafilter „feinst" der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Die Osmometergefäße befanden sich bei 20° C in einem Thermostaten von einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}01^0$ C. Die Steighöhen wurden über einen längeren Zeitraum von 1 Woche beobachtet. In der Regel hat sich der Gleichgewichtsdruck schon in 3—4 Tagen eingestellt. Eine kontinuierliche Abnahme der Steighöhen wurde bei keiner Probe beobachtet. Demnach scheint die Diffusion auch der Fraktionen von kleinem Molekulargewicht durch die Membran unbedeutend zu sein. Zum gleichen Ergebnis führten Konzentrationsbestimmungen des Osmometerinhaltes nach Beendigung der Messung, welche keine Verringerung des Nitrozellulosegehaltes ergaben. An der letzten Fraktion wurden keine osmometrischen Messungen durchgeführt. Wegen des anomalen osmotischen Verhaltens der Lösungen Hochpolymerer wurden von jeder Fraktion stets mehrere Bestimmungen durchgeführt.

Das Molekulargewicht wurde aus den gemessenen osmotischen Drucken in den meisten Fällen nach der Methode von Wo. Ostwald[19]) ermittelt. Trägt man den reduzierten osmotischen Druck p/c als Ordinate, gegen c als Abszisse auf und extrapoliert auf $c \to 0$, so ist der Wert des Ordinatenabschnitts $= RT/M$, denn

$$\lim\,[p/c]_{c \to o} = \frac{RT}{M}.$$

Die Extrapolation auf $c \to 0$ läßt sich bei der Nitrozellulose in den meisten Fällen recht genau durchführen, denn in Übereinstimmung mit K. H. Meyer und E. Wolff[20]) wurden bei Nitrozellulosen von verschiedenen Molekulargewichten parallele Gerade gefunden. Ungenaue Ergebnisse liefert die graphische Extrapolation bei Stoffen mit sehr hohen Molekulargewichten. Aus diesem Grunde wurden die Molekulargewichte der ersten beiden höchsten Fraktionen mit Hilfe der von G. V. Schulz[21]) vorgeschlagenen Formel:

$$M = \frac{RTc}{p} \cdot \frac{1}{1 - cs}$$

berechnet, worin s das „spezifische Wirkungsvolumen" bedeutet, dessen vom osmotischen Druck abhängiger Wert einer graphischen Darstellung von G. V. Schulz entnommen wurde.

[12]) G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

[13]) E. Husemann und G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **52**, 1 (1942).

[14]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).

[15]) H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29**, 534 (1941)

[16]) H. A. Wannow, Kolloid-Z. **102**, 29 (1943).

[17]) Vgl. H. Schwarz und H. A. Wannow., Kolloid-Z. **97**, 193 (1941).

[18]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

[19]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

[20]) K. H. Meyer und E. Wolff, Kolloid-Z. **89**, 195 (1939).

[21]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936); J. prakt. Chem. **161**, 147 (1942).

C. Versuchsergebnisse.

1. Untersuchung der unfraktionierten Stoffe.

In den Tabelle I und II sind die viskosimetrischen Werte des chemisch- und des luftgereiften Zellstoffs in Cuoxam und des Nitrats in Azeton zusammengefaßt. Die Durchschnittspolymerisationsgrade (*DP*) wurden mit Hilfe der Staudingerschen Beziehung $\lim [\eta_{sp}/c]_{c \to o} = Km \cdot P$ berechnet, und die Grenzwerte von η_{sp}/c mit der Bredée-de Booysschen Viskositätskonzentrationsformel ermittelt (vgl. vorhergehendes Kapitel).

Tabelle I. Chemische Reife.

a) Durchschnittspolymerisationsgrad in Cuoxam.

c	0,6735	0,6862	0,6542	0,6540
η_{rel}	1,1011	1,1032	1,0980	1,0980
DP	289	289	288	288

b) Durchschnittspolymerisationsgrad des Nitrates in Azeton.

c	0,4010	0,4010	0,5400
η_{rel}	1,1390	1,1373	1,1900
DP	298	295	297

c) Osmotische Messungen an dem unfraktionierten Nitrat 13,34 Proz. N, M. G. der Monose = 283

c	mm Azeton	$p \cdot 10^4$	$p/c \cdot 10^4$	
8,076	63,6	48,76	6,04	$\frac{RT}{M} = 3{,}95 \cdot 10^{-4}$
6,536	47,3	36,26	5,55	
5,453	38,1	29,21	5,36	$\overline{M} = 61000$
3,962	25,7	19,70	4,97	$\overline{P} = 216$
2,500	15,0	11,50	4,60	

Tabelle II. Luftreife.

a) Durchschnittspolymerisationsgrad in Cuoxam.

c	0,6234	0,6831	0,6807	0,6500
η_{rel}	1,0836	1,0906	1,0923	1,0862
DP	260	255	261	257

b) Durchschnittspolymerisationsgrad des Nitrates in Azeton.

c	0,4010	0,4036	0,4104	0,4104	0,4072
η_{rel}	1,1207	1,1210	1,1267	1,1225	1,1281
DP	261	259	267	259	272

c) Osmotische Messungen an dem unfraktionierten Nitrat 13,52 Proz. N, M. G. der Monose = 287.

c	mm Azeton	$p \cdot 10^4$	$p/c \cdot 10^4$	
8,016	68,9	52,78	6,58	$\frac{RT}{M} = 4{,}35 \cdot 10^{-4}$
6,016	45,2	34,66	5,76	
4,784	35,1	26,91	5,63	
3,992	27,8	21,32	5,34	$\overline{M} = 55300$
3,000	19,5	14,95	4,98	$\overline{P} = 193$

Die Durchschnittspolymerisationsgrade in Cuoxam liegen etwas niedriger als die des Nitrates, worauf bereits H. Staudinger und A. W. Sohn[22]) hingewiesen haben, die diese Abweichung auf eine Kettenlängendifferenz zurückführen.

Weiterhin enthalten die Tabellen I und II die Versuchsdaten der osmometrischen Messungen, wobei c die Konzentration in g/l, mm Azeton die beobachtete Steighöhe (vermindert um den kapillaren Aufstieg) und p den osmotischen Druck in Atmosphären bedeuten. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung. Die Werte des reduzierten osmotischen Drucks p/c sind in Fig. 2 als Ordinate gegen c als Abszisse

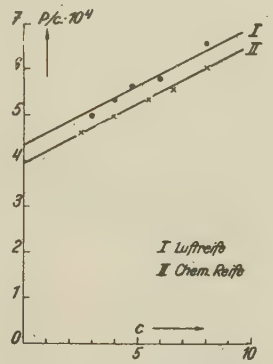


Fig. 2. Osmotische Messungen an dem unfraktionierten luft- und chemischgereiften Zellstoff.

aufgetragen. Es werden parallele Gerade gefunden, die eine recht genaue Extrapolation auf $c \to 0$ erlauben. Wie bereits oben besprochen, ist der Wert des Ordinatenabschnitts $= RT/M$, woraus das Molekulargewicht zu berechnen ist (RT bei 20° C = 24,07). Das Molekulargewicht des Zellulosenitrats dividiert durch das des nitrierten Glukoserestes, das bei Kenntnis des Stickstoffgehaltes der Nitrozellulosen berechenbar ist, ergibt den Polymerisationsgrad. In Anlehnung an G. V. Schulz wird das osmotisch bestimmte mittlere Molekulargewicht mit $\overline{M}$, der mittlere Polymerisationsgrad mit $\overline{P}$ bezeichnet, zum Unterschied gegenüber dem viskosimetrisch ermittelten Durchschnittspolymerisationsgrad *DP*.

Es ist nicht gelungen, die beiden verschieden gereiften Zellstoffe auf genau den gleichen Polymerisationsgrad abzubauen. Doch ist der Unterschied in den Polymerisationsgraden nicht so groß, daß er den Vergleich der Kettenlängenverteilung nennenswert stören dürfte.

Wie die kleine Texttabelle zeigt, ist auffällig, daß die viskosimetrisch und osmometrisch er-

[22]) H. Staudinger und A. W. Sohn, Melliands Textilber. **21**, 205 (1940).

mittelten Polymerisationsgrade erheblich voneinander abweichen.

	Polymerisationsgrad viskosimetrisch (DP)	osmometrisch ($\overline{P}$)
Luftreife . . .	266	193
Chemische Reife	296	216

Die osmometrisch ermittelten $\overline{P}$-Werte liegen erheblich niedriger als die viskosimetrischen in Azeton ermittelten *DP*-Werte. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, daß bei molekularuneinheitlichen Substanzen, wie es die abgebauten Zellstoffe darstellen, die verschiedenen Methoden verschiedene Mittelwerte liefern, worauf W. D. Lansing und E. O. Kraemer[23]) hingewiesen haben. Die osmotische Methode ergibt den „Zahlendurchschnittswert", während die Viskosimetrie den „Gewichtsdurchschnittswert" liefert. Bei molekulareinheitlichen Substanzen werden beide Werte identisch. Je größer die Abweichungen, desto uneinheitlicher ist die Substanz.

Zahlenmäßig kann man nach G. V. Schulz[24]) die Uneinheitlichkeit *U* mit Hilfe folgender Formel aus dem osmotisch und dem viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrad berechnen.

$$U = \frac{DP}{\overline{P}} - 1,$$

wobei *DP* der viskosimetrisch und $\overline{P}$ der osmometrisch ermittelte Polymerisationsgrad bedeuten.

Bei Substanzen mit Molekülen einheitlicher Größe wird $U = 0$. Je größer der *U*-Wert wird, desto uneinheitlicher ist die Substanz. In unserem Fall werden für die beiden Proben folgende *U*-Werte erhalten:

luftgereifter Zellstoff: $U = \frac{266}{193} - 1 = 0{,}38$

chemisch gereifter Zellstoff: $U = \frac{296}{216} - 1 = 0{,}37$

Die gleichen *U*-Werte der beiden Substanzen deuten bereits darauf hin, daß kein Unterschied in der polymolekularen Einheitlichkeit besteht.

2. Untersuchung der fraktionierten Stoffe.

In den Tabellen III bis VI sind sämtliche Versuchsdaten eingetragen, die an den einzelnen Fraktionen des chemisch- und des luftgereiften Zellstoffs erhalten wurden. Jede Tabelle setzt sich aus 3 Einzeltabellen zusammen, von denen die erste die Zusammenfassung der Meßresultate, die zweite die viskosimetrischen und die dritte die osmometrischen Versuchswerte enthält. Die viskosimetrisch ermittelten Polymerisationsgrade der einzelnen Fraktionen wurden mit Hilfe des Staudingerschen Viskositätsgesetzes berechnet, wobei trotz der oben erwähnten Unsicherheit die *Km*-Konstante 11×10^{-4} benutzt wurde. Zur Berechnung des Grenzwertes $\eta_{sp/c}$ bei der Konzentration $c = 0$ diente die bereits oben genannte Formel von G. V. Schulz und Blaschke. Die osmometrischen Molekulargewichte wurden nach der Methode von Wo. Ostwald durch graphische Extrapolation bestimmt. In den Fig. 3—5 ist dieses graphische Verfahren ausgeführt worden. Nur die Molekulargewichte der beiden ersten Fraktionen, bei denen

Tabelle IIIa. Fraktionierung A (Chemische Reife).

Fraktion	g	Proz.	$I(P) \cdot 10^2$	$P_{visk.}$	$M_{osm.}$	$P_{osm.}$
I	0,640	14,8	92,6	658	216000	760
II	0,806	18,6	75,9	450	153000	555
III	0,867	20,0	56,6	319	112000	396
IV	0,745	17,2	38,0	173	66000	234
V	0,406	9,4	24,7	153	50600	179
VI	0,399	9,2	15,4	69	21800	77
VII	0,465	10,8	5,4	38	—	—

Tabelle IIIb. Viskosimetrische Messungen an Fraktionierung A.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
c	0,2272	0,2900	0,3000	0,6360	0,8252	1,0046	1,2066
η_{rel}	1,1733	1,1500	1,1090	1,1260	1,1456	1,0674	1,0891
$\eta_{sp/c}$	0,7628	0,5172	0,3633	0,1981	0,1764	0,0671	0,0431
P	658	449	319	173	153	69	38
c	0,2272	0,2900	0,3000	0,6360	0,8252	1,0046	1,2066
η_{rel}	1,1733	1,1503	1,1090	1,1260	1,1451	1,0673	1,0888
$\eta_{sp/c}$	0,7628	0,5183	0,3633	0,1981	0,1758	0,0670	0,0430
P	658	450	319	173	153	69	38

[23]) W. D. Lansing und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. 68, 1439 (1935).

[24]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 47, 155 (1940)

Tabelle IIIc. Osmotische Messungen an Fraktionierung A.

Fraktion	c	mm Azeton	$p \cdot 10^4$	$p/c \cdot 10^4$		
I	9,967	45,6	34,96	3,51	$M_{ber} = 195000$	$P = 760$
	5,967	19,6	15,02	2,52	$M_{ber} = 237000$	
II	9,960	53,6	41,09	4,22	$M_{ber} = 157000$	
	7,938	38,1	29,22	3,68	$M_{ber} = 153000$	$P = 555$
	7,000	30,8	23,61	3,37	$M_{ber} = 162000$	
	5,010	19,4	14,87	2,97	$M_{ber} = (116000)$	
III	8,946	53,5	41,02	4,59	$\frac{RT}{M} = 2{,}15 \cdot 10^{-4}$	
	7,963	44,5	34,11	4,28		
	6,013	29,5	22,61	3,76	$M = 112000$	$P = 396$
	4,508	20,7	15,87	3,52		
IV	8,946	70,5	54,06	6,04	$\frac{RT}{M} = 3{,}65 \cdot 10^{-4}$	
	6,959	50,3	38,57	5,54		
	4,967	32,6	25,00	5,03	$M = 66000$	$P = 234$
	3,739	22,4	17,17	4,59		
V	6,302	53,5	41,00	6,50	$\frac{RT}{M} = 4{,}75 \cdot 10^{-4}$	
	3,983	30,3	23,23	5,83		
	3,007	21,5	16,49	5,48	$M = 50600$	$P = 179$
VI	4,009	64,4	49,37	12,3	$\frac{RT}{M} = 11{,}0 \cdot 10^{-4}$	
	2,447	38,1	29,22	11,9		
	1,492	21,1	16,94	11,4	$M = 21800$	$P = 77$

Tabelle IVa. Fraktionierung B (Chemische Reife).

Fraktion	g	Proz.	$J(P) \cdot 10^2$	$P_{visk.}$	$M_{osm.}$	$P_{osm.}$
I	0,472	10,6	94,7	660	—	—
II	0,663	14,8	82,0	520	187000	660
III	1,019	22,8	63,2	351	117000	414
IV	0,483	10,8	46,4	258	87500	309
V	0,810	18,1	32,0	173	56600	200
VI	1,026	22,9	11,5	75	—	—

Tabelle IVb. Viskosimetrische Messungen an Fraktionierung B.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI
c	0,2242	0,2720	0,2622	0,2992	0,3660	0,6060
η_{rel}	1,1672	1,1610	1,1047	1,0867	1,0734	1,0508
η_{sp}/c	0,7458	0,5919	0,3993	0,2898	0,2005	0,0838
P	645	512	348	256	178	75
c	0,2242	0,2720	0,2622	0,2992	0,3660	0,6060
η_{rel}	1,1754	1,1657	1,1060	1,0881	1,0694	1,0516
η_{sp}/c	0,7823	0,6092	0,4033	0,2945	0,1896	0,0851
P	674	526	355	261	169	76

Tabelle IVc. Osmotische Messungen an Fraktionierung B.

Fraktion	c	mm Azeton	$p \cdot 10^4$	$p/c \cdot 10^4$		
II	9,934	48,5	37,18	3,74	$M_{ber} = 182000$	
	8,090	35,3	27,07	3,35	$M_{ber} = 179000$	$\overline{P} = 660$
	5,743	20,7	15,87	2,76	$M_{ber} = 199000$	
III	8,628	49,2	37,73	4,37	$\frac{RT}{M} = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$	
	6,526	32,2	24,69	3,78		
	3,997	16,4	12,58	3,15	$M = 117000$	$\overline{P} = 414$
IV	6,664	39,3	30,13	4,52	$\frac{RT}{M} = 2{,}75 \cdot 10^{-4}$	
V	4,613	24,2	18,56	4,02	$M = 87500$	$\overline{P} = 309$
	7,972	66,2	50,76	6,37	$\frac{RT}{M} = 4{,}25 \cdot 10^{-4}$	
	6,042	46,3	35,50	5,88		
	4,689	33,3	25,53	5,44	$M = 56600$	$\overline{P} = 200$

Tabelle Va. Fraktionierung C (Luftreife).

Fraktion	g	Proz.	$J(P) \cdot 10^2$	$P_{visk.}$	$M_{osm.}$	$P_{osm.}$
I	0,760	15,9	9,205	618	195000	680
II	1,088	22,7	72,75	396	141000	490
III	0,910	19,0	51,90	258	89000	310
IV	0,810	16,9	33,95	188	58300	203
V	0,606	12,7	19,15	103	34400	120
VI	0,350	7,3	9,15	54	19700	69
VII	0,263	5,5	2,25	43	—	—

Tabelle Vb. Viskosimetrische Messungen an Fraktionierung C.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
c	0,2200	0,2694	0,2684	0,3240	0,3798	0,4320	0,6122
η_{rel}	1,1590	1,1220	1,0789	1,0697	1,0433	1,0255	1,0287
$\eta_{sp/c}$	0,7227	0,4529	0,2940	0,2151	0,1140	0,0590	0,0469
P	625	396	262	191	102	53	42
c	0,2200	0.2694	0,2684	0,3240	0,3798	0,4320	0,6122
η_{rel}	1,1554	1,1216	1,0772	1,0678	1,0440	1,0266	1,0298
$\eta_{sp/c}$	0,7064	0,4514	0,2876	0,2093	0,1159	0,0616	0,0487
P	618	396	258	188	103	54	43

Tabelle Vc. Osmotische Messungen an Fraktionierung C.

Fraktion	c	mm Azeton	$p \cdot 10^4$	$p/c \cdot 10^4$		
I	10,017	46,6	35,73	3,57	$M_{ber} = 180000$	
	7,790	30,8	23,61	3,03	$M_{ber} = 210000$	$P = 680$
	6,656	20,8	15,94	2,40	$M_{ber} = (274000)$	
II	9,914	55,2	43,23	4,36	$M_{ber} = 136000$	
	6,616	30,4	23,31	3,52	$M_{ber} = 132000$	$P = 490$
	5,209	21,2	16,25	3,12	$M_{ber} = 154000$	
III	9,934	69,1	52,97	5,33	$\frac{RT}{M} = 2{,}70 \cdot 10^{-4}$	
	7,944	50,0	38,33	4,83		$P = 310$
	4,970	26,2	20,08	4,04	$M = 89000$	
IV	9,914	88,3	67,70	6,83	$\frac{RT}{M} = 4{,}15 \cdot 10^{-4}$	
	6,001	44,9	34,42	5,74		$P = 203$
	5,305	38,5	29,51	5,56		
	3,987	27,4	21,00	5,27	$M = 58300$	
V	7,957	94,6	72,53	9,12	$\frac{RT}{M} = 7{,}00 \cdot 10^{-4}$	
	5,300	57,8	44,32	8,36		$P = 120$
	3,194	33,3	25,53	7,99	$M = 34400$	
VI	4,069	73,1	56,04	13,77	$\frac{RT}{M} = 12{,}2 \cdot 10^{-4}$	$P = 69$
	2,064	34,9	26,76	12,97	$M = 19700$	

Tabelle VIa. Fraktionierung D (Luftreife).

Fraktion	g	Proz.	$J(P) \cdot 10^2$	$P_{visk.}$
I	0,684	16,4	91,80	650
II	0,646	15,5	75,85	430
III	1,101	26,3	54,95	291
IV	0,672	16,1	33,75	171
V	0,715	17,1	17,15	106
VI	0,169	4,0	6,60	59
VII	0,191	4,6	2,30	44

die Extrapolation auf $c = 0$ ungenau durchzuführen ist, wurden mit Hilfe der im vorhergehenden Kapitel besprochenen Formel von G. V. Schulz berechnet.

Die Zusammenfassungen der Versuchsergebnisse der Fraktionierungen enthalten neben den Mengenanteilen der einzelnen Fraktionen in Gramm und Prozent die viskosimetrisch und osmometrisch bestimmten Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade. Der Vergleich zeigt, daß die viskosimetrischen Werte durchweg etwa 20 Proz. niedriger liegen als die osmometrischen. Daraus geht hervor, daß in unserem Fall die Viskosimetrie bei der Untersuchung der Holzzellulosen brauchbare, wenn auch relative Werte liefert. Ferner sind in der dritten Spalte der Tabellen der zu jeder Fraktion gehörende Wert der integralen Verteilungsfunktion $J(P)$ an-

Tabelle VIb. Viskosimetrische Messungen an Fraktionierung D.

Fraktion	I	II	III	IV	V	VI	VII
c	0,2172	0,2734	0,2834	0,3380	0,3970	0,4674	0,6378
η_{rel}	1,1628	1,1334	1,0918	1,0655	1,0461	1,0310	1,0314
$\eta_{sp/c}$	0,7495	0,4879	0,3239	0,1938	0,1161	0,0663	0,0492
P	648	426	286	173	104	60	44
c	0,2090	0,2734	0,2834	0,3380	0,3970	0,4674	0,6378
η_{rel}	1,1576	1,1346	1,0946	1,0641	1,0477	1,0301	1,0317
$\eta_{sp/c}$	0,7541	0,4923	0 3338	0,1896	0,1202	0,0644	0,0497
P	650	430	291	171	106	59	44

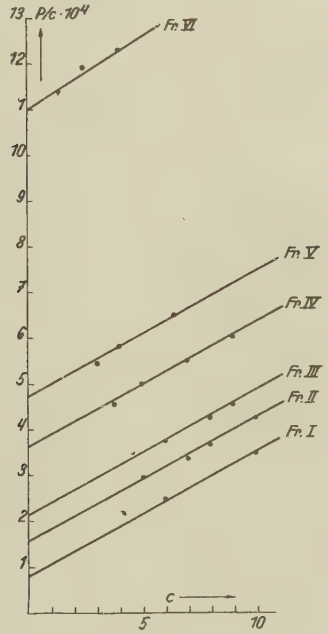


Fig. 3. Osmotische Messungen an Fraktionierung A (Chemische Reife).

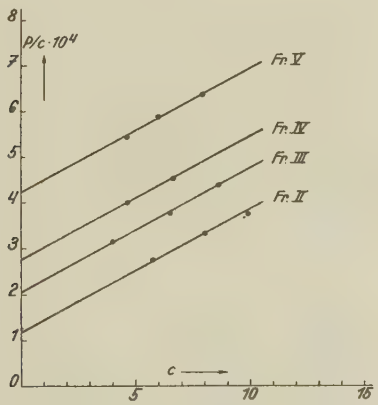


Fig. 4. Osmotische Messungen an Fraktionierung B (Chemische Reife).

gegeben. Wird angenommen, daß die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als der gemessene hat, was nach G. V. Schulz[25]) mit

[25]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B 47, 155 (1940).

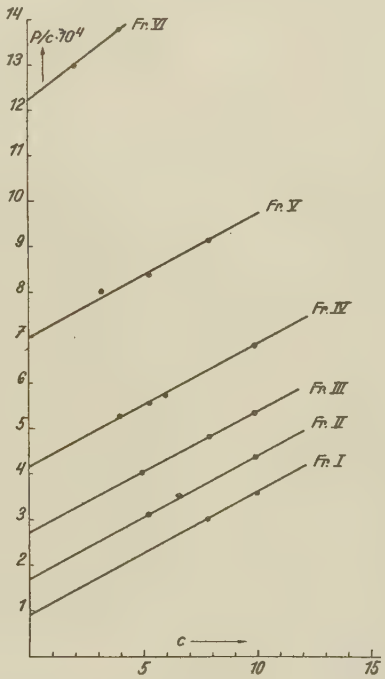


Fig. 5. Osmotische Messungen an Fraktionierung C (Luftreife).

guter Näherung der Fall ist, so wird der zu jeder Fraktion gehörende Wert der integralen Verteilungsfunktion $J(P)$ erhalten, wenn man den Gewichtsanteil der betreffenden Fraktion durch 2 dividiert und diesen Wert zu der Summe der vorhergehenden Fraktionen addiert. Begonnen wird mit der letzten Fraktion.

In den Fig. 6 und 7 sind die $J(P)$-Werte als Ordinate gegen den viskosimetrischen bzw. osmometrischen Polymerisationsgrad als Abszisse aufgetragen, wobei konvex gebogene Kurven erhalten werden. Ein S-förmiger Verlauf der integralen Verteilungsfunktion, der bei polymolekularen Hochpolymeren häufig auftritt, wird demnach bei diesen oxydativ abgebauten Zellstoffen nicht beobachtet. Nur bei der Kurve des luftgereiften Zellstoffs in Fig. 6b findet sich eine ganz schwache S-förmige Krümmung im Gebiet der niederen Polymerisationsgrade. Es ist aber fraglich, ob dieser schwach ausgeprägte Wende-

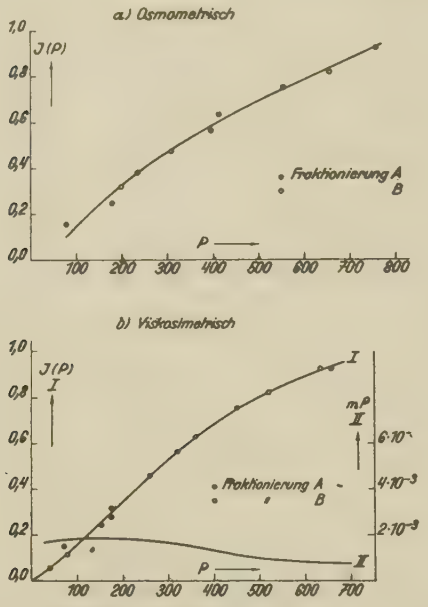


Fig. 6. Kettenlängenverteilungsfunktion des chemischgereiften Zellstoffes (I = Integrale Verteilungsfunktion; II = Massenverteilungsfunktion).

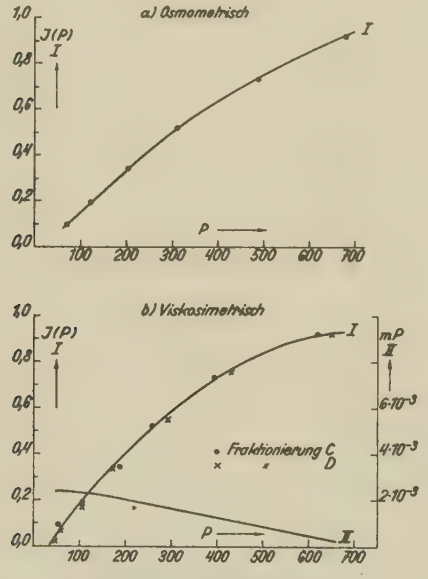


Fig. 7. Kettenlängenverteilungsfunktion des luftgereiften Zellstoffes (I = Integrale Verteilungsfunktion; II = Massenverteilungsfunktion).

punkt der Verteilungsfunktion tatsächlich reell ist.

Aus den Kurven der integralen Verteilungsfunktion können wir für jeden Polymerisationsgrad ablesen, wie groß die Masse aller Komponenten mit Polymerisationsgraden von 1 bis P in 1 g Substanz ist. Beispielsweise können wir der Fig. 7b entnehmen, daß der Polymerisationsgrad 150 einem $J(P)$-Wert von 0,3 entspricht, d. h. in 1 g des luftgereiften Zellstoffs sind 0,3 g = 30 Proz. von einem Polymerisationsgrad 1—150 enthalten.

In den Fig. 6b und 7b sind weiterhin die Kurven der Massenverteilungsfunktionen eingezeichnet, die durch graphische Differenzierung der integralen Verteilungsfunktionen bestimmt wurden. Aus der Massenverteilungsfunktion können wir für jeden Polymerisationsgrad entnehmen, wieviel Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Ausgangsstoffes enthalten sind.

Vergleichen wir die Kurven der Verteilungsfunktionen des luft- und H_2O_2-gereiften Zellstoffs, so stellen wir fest, daß nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Reifeverfahren bestehen. Die Kurve des chemischgereiften Zellstoffs ist ein wenig stärker gekrümmt als die der Luftreife. Außerdem scheint der Anteil der Polymerisationsgrade unter 50 bei der Chemischen Reife etwas geringer zu sein. Zum besseren Vergleich sind in Tabelle VII die $I(P)$-Werte der integralen Verteilungsfunktion und die durch Multiplikation mit 100 erhaltenen Prozentzahlen der beiden Reifeverfahren zusammengefaßt. Die Werte wurden den graphischen Darstellungen in Fig. 6 und 7 entnommen. Die Prozentzahlen geben an, wieviel Prozent des Ausgangsstoffes aus Bestandteilen vom Polymerisationsgrad 1—P bestehen. Vergleichen wir die Daten der Luft- und Chemischen Reife, so konstatieren wir ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Verfahren. Allerdings liegen die Werte des H_2O_2-gereiften Zellstoffes etwas niedriger als die des luftgereiften, wobei aber berücksichtigt werden muß, daß die Durchschnittspolymerisationsgrade der Ausgangssubstanzen auch nicht völlig übereinstimmen.

Tabelle VII.

P	viskosimetrisch $J(P)$	viskosimetrisch Proz.	osmometrisch $J(P)$	osmometrisch Proz.
	Luftreife ($DP = 266$)			
100	0,18	18	0,15	15
200	0,40	40	0,33	33
300	0,59	59	0,50	50
400	0,73	73	0,64	64
500	0,84	84	0,75	75
600	0,91	91	0,85	85
700	—	—	0,94	94
	Chemische Reife ($DP = 296$)			
100	0,17	17	0,15	15
200	0,35	35	0,33	33
300	0,53	53	0,47	47
400	0,69	69	0,59	59
500	0,80	80	0,69	69
600	0,89	89	0,78	78
700	—	—	0,88	88

Aus den Versuchsergebnissen der Fraktionierung kann geschlossen werden, daß ein wesentlicher Unterschied der Kettenlängenverteilung der nach beiden Verfahren gereiften Zellulose nicht besteht. Sowohl die Untersuchung der

Differenz der osmotischen und viskosimetrischen Polymerisationsgrade als auch die Fraktionierung der Zellstoffe und die Molekulargewichtsbestimmungen an den gewonnenen Fraktionen führen also zu dem Ergebnis, daß das Reifeverfahren nicht oder nur wenig die Kettenlängenverteilung beeinflußt. Die eingangs erwähnte Behauptung genannter Autoren, daß die Chemische Reife in bezug auf die Kettenlängenverteilung gleichmäßigere Abbauprodukte liefert als die Luftsauerstoffreife konnte nicht bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Zwei Muster desselben Uddeholm-Zellstoffes wurden durch Luftsauerstoffreife und Chemische Reife mit H_2O_2 auf den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad abgebaut.

An diesen Mustern wurden viskosimetrische und osmometrische Molekulargewichts- bzw. Polymerisationsgradbestimmungen durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß beide Reifeverfahren Abbauprodukte gleicher molekularer Einheitlichkeit liefern.

Es wurden die beiden verschieden gereiften Proben einer Kettenlängenfraktionierung unterworfen und die Polymerisationsgrade der einzelnen Fraktionen sowohl viskosimetrisch als auch osmometrisch bestimmt. Es konnte durch Aufstellung der integralen und der Massenverteilungsfunktion gezeigt werden, daß kein wesentlicher Unterschied in der polymolekularen Zusammensetzung des luft- und chemischgereiften Zellstoffs besteht.

* * *

Der Firma Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler in Frankfurt a. M. dankt der Verfasser auch an dieser Stelle für die Anregung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Aus dem Institut für chemische Technologie synthetischer Fasern an der Technischen Hochschule zu Breslau. (Leiter: Prof. Dr. K. Lauer).

Zur Kenntnis der Vorreife von Alkali-Zellulosen.

Von K. Lauer, R. Hansen und E. Franke (Breslau).

(Eingegangen am 25. April 1944)

Für die technische Verarbeitbarkeit eines Zellstoffes zu Viskose sind zwei Gesichtspunkte von maßgeblicher Bedutung, einmal die als Reaktionsfähigkeit bezeichnete Eigenschaft, die zu gut filtrierenden Viskosen führt und weiter die noch vollkommen unbekannten Eigenschaften der Zellstoffe, welche die Gebrauchstüchtigkeit oder einzelne Eigenschaften der fertigen Faser vom Zellstoff her bedingen. Die Schwierigkeiten, die bei allen Versuchen, eine einfache Methode zur Eignungsprüfung von Zellstoffen auszuarbeiten, auftreten, sind nicht im geringsten bedingt durch die grundsätzliche Verschiedenheit der beiden genannten Fragestellungen.

Die Reaktionsfähigkeit eines Zellstoffes und damit die Filtrierfähigkeit aus ihm hergestellter Viskosen ist eine Funktion seines Aufschlusses. Beim Aufschluß von Zelluloseträgern muß das Herstellungsverfahren den Eigenheiten des Rohstoffes angepaßt werden. Damit aber verwischen sich die Möglichkeiten zur Erlangung einer Übersicht ebenso wie durch die Unterschiede in Aufbau und Zusammensetzung der Rohstoffe selbst. Alle diese Umstände aber wirken sich, wie wir wissen, bei der Weiterverarbeitung wieder aus. Schließlich spielen noch technisch gegebene Arbeitsgänge eine wichtige Rolle, wie die Trocknung oder Pressung des Zellstoffes.

Die Aufgabenstellung muß mit den gegebenen Tatsachen rechnen, und wir haben daher für unsere Versuche Zellstoffe herangezogen, die als technische Kunstfaser-Zellstoffe im Handel oder die zwar Versuchszellstoffe sind, sich aber als gut verarbeitbar erwiesen. Die Versuche selbst beziehen sich auf den Abbau des Zellulosemoleküls, wie er in der sogenannten Vorreife vor sich geht.

In Tabelle I sind einige Zellstoffe, die untersucht wurden, mit ihren wichtigsten Kennzahlen zusammengestellt. DP ist der Durchschnitts-Polymerisationsgrad, MZ ist die Monosenzahl, die nach O. H. Weber[1]) angibt, wieviel Glukosereste auf eine Karboxylgruppe vorhanden sind, COOH/Mol gibt an, wieviel Karboxylgruppen auf ein Molekül vom DP entfallen, Kw ist die Verstopfungskonstante, die mit steigender Filtrierbarkeit der Viskose niedriger wird und nach der Fachemfa-Methode bestimmt wird.

Bei Betrachtung der Tabelle I fällt auf, daß die von uns gefundenen MZ im allgemeinen höher liegen, als sie E. Husemann und O. H. Weber[2]) an Zellulosen gefunden haben, welche mittels Chlordioxyd und Pyridin erhalten wurden. Da nach dieser Methode sehr reine Zellulosen isoliert werden, die praktisch frei von Hemizellulosen sind, kann wohl angenommen werden, daß die von den genannten Autoren gefundenen MZ den entsprechenden Zellulosen eigen sind, d. h. daß die MZ der reinen Zellulosen zwischen 80—120 liegen bzw. die COOH/Mol-Werte etwa 10 sind.

[1]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. **158**, 33 (1941).
[2]) E. Husemann und O. H. Weber, J. prakt. Chem. **159**, 334 (1942).

Tabelle I.

Zellstoff	α-Zellulose	Holzgummi	MZ	COOH in Mol	Kw	DP
Baumwolle I	98,4	0,8	1955	1,27	85	2480
Baumwolle II	98,6	1,0	1236	1,36	95	1680
Baumwolle III	99,2	0,9	2150	1,39	108	2980
Linters I	98,4	1,0	1095	1,79	88	1960
Linters II	98,2	1,3	870	1,43	46	1240
Linters III	97,6	1,5	512	1,20	92	610
Buche HNO_3 I	98,1	1,0	212	3,21	35	680
Buche HNO_3 II	97,6	1,4	290	2,76	28	800
Buche HNO_3 III	97,9	1,6	185	3,49	12	645
Fichte Sulfit vorh.	90,9	3,4	250	2,88	17	720
Kiefer Sulfat vorh. I	95,3	3,1	210	3,12	56	655
Kiefer Sulfat vorh. II	96,1	3,6	245	2,94	65	720
Kiefer Sulfat vorh. III	94,8	4,3	230	3,12	48	740
Buche Sulfit vorh. I	91,5	3,4	280	2,29	18	640
Buche Sulfit vorh. II	90,4	3,8	315	2,67	52	840
Buche Sulfit vorh. III	91,5	3,4	280	2,29	18	640
Buche Sulfat vorh.	95,3	2,2	120	4,00	60	480
Birke Sulfat vorh.	96,3	1,7	170	3,89	65	660
Stroh Sulfat vorh.	95,3	4,6	280	2,93	105	650
Schilf Sulfat vorh. I	96,9	1,5	220	2,91	25	640
Schilf Sulfat vorh. II	95,3	1,9	245	2,73	60	670
Fichte Sulfit I nord.	89,1	7,9	225	2,94	42	660
Fichte Sulfit II deutsch	88,7	8,2	210	2,95	19	620
Fichte Sulfit III nord.	88,6	8,0	240	3,00	35	720
Fichte Sulfit IV nord.	88,5	8,2	295	2,32	62	685
Buche Sulfit I	88,7	6,7	460	1,62	90	745
Buche Sulfit II	88,3	7,4	390	1,73	106	675
Fichte Sulfat I	88,2	7,4	350	2,05	85	720
Fichte Sulfat II	89,3	6,8	285	2,18	76	620
Fichte Sulfat III	88,7	7,1	290	2,21	83	640
Kiefer Sulfat I	89,3	6,8	285	2,05	105	585
Kiefer Sulfat II	88,2	7,9	235	2,47	45	580
Kiefer Sulfat III	88,4	7,4	285	2,09	96	595
Buche Sulfat	88,3	8,9	360	1,64	106	590

Von den untersuchten Zellstoffen liegt nur der vorhydrolysierte Buchen-Sulfat-Zellstoff in diesem Bereich. Hieran schließt sich eine Gruppe mit MZ von 170—300, in der neben nordischen Fichten-Sulfitstoffen die vorhydrolysierten Sulfit-, und Sulfatzellstoffe, die Buchen-HNO_3-Stoffe, sowie die meisten Sulfit- und Sulfatzellstoffe liegen. Schließlich sind eine Reihe Buchen-Zellstoffe und ein Fichten-Sulfatstoff mit MZ bis zu 460 festgestellt worden. Zusammenhänge zwischen MZ und α-Gehalt, Holzgummi oder Kw sind nicht zu erkennen.

Auffallend ist, daß im allgemeinen die COOH/Mol-Werte um so niedriger liegen, je höher die Kw-Werte sind, Wir möchten jedoch aus diesem Befund noch keine weitergehenden Schlüsse ziehen. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß die Baumwolle auch in Form von Linters eine weitgehend erhaltene Biostruktur aufweist, während selbst sehr schonend aufgeschlossene Zellstoffe, wie die von Husemann und Weber untersuchten, nur noch eine „Skelettsubstanz" darstellen. Wenn für die Baumwollzellulose der COOH/Mol-Wert von 1—2 gefunden wurde, für die reinen Holzzellulosen von etwa 10, dann darf wohl angenommen werden, daß die technischen Zellstoffe mit MZ von 1—2 als weniger stark aufgeschlossen zu gelten haben, während gut aufgeschlossene Zellstoffe eine MZ von 2,0—4,0 zeigen. Im ersteren Falle ist die Biostruktur noch weitergehend erhalten, was, wie wir wissen, für die Weiterverarbeitung ungünstig ist. Die Biostruktur der Zellstoffe mit höherer MZ ist gut aufgelöst, sie nähert sich der „Skelettsubstanz" von Husemann und Weber.

Wieweit eine Klassifizierung der Zellstoffe auf die beschriebene Weise möglich wäre, kann auf Grund der wenigen Untersuchungen nicht entschieden werden. Schon zu oft ist bei dem Versuch, eine Methode festzulegen, durch zu geringe Breite der Versuchswerte ein Rückschlag eingetreten. Dadurch wird die Eindeutigkeit unserer Versuche für den gegebenen Zweck nicht beeinflußt.

Die Fragestellung für die Vorreife der Alkalizellulose, die immer wieder neu zur Diskussion steht, kann auf die folgenden drei Punkte gebracht werden:

Wie ist der Reaktionsverlauf?

Welches ist die Kinetik des Abbaues?

Erfolgt der Abbau unter Veränderung der Struktur?

I. Der Reaktionsverlauf.

Wenngleich nachgewiesen sein soll, daß in Abwesenheit von Sauerstoff die Spaltung des Zellulosemolküls ebenso erfolgt wie in Gegenwart von Sauerstoff, handelt es sich bei diesen Beobachtungen fraglos um einen Irrtum[3]).

In Gegenwart von Natriumhydrosulfit konnten wir innerhalb von 6 Stunden keinerlei Abbau der Zellulose feststellen, auch wenn die Zerfaserung im offenen Zerfaserer vorgenommen wurde, wobei in Abwesenheit von Hydrosulfit ein starker Abbau erfolgt. Erst wenn im Alkalizellulosebrei kein Hydrosulfit mehr nachweisbar war, begann der Abbau wesentlich langsamer als bei Vergleichsversuchen, die ohne Hydrosulfit angesetzt waren.

Es ist bekannt, daß Oxydationsmittel den Abbau ebenso beschleunigen[4]) wie die Anwesenheit von Oxydationskatalysatoren[5]). Besonders schön ist der Nachweis zu führen, wenn man die Zellulose in Natronlauge suspendiert und in Gegenwart von Natriumhydrosulfit [I], in einem Parallelversuch ohne Hydrosulfit [II] und in einem dritten Ansatz unter langsamem Einleiten von Luft [III] rührt. Die gefundenen Polymerisationsgrade zeigen eindeutig, daß die Zellulose selbst in Abwesenheit von Hydrosulfit praktisch unverändert bleibt. Damit ist auch bewiesen, daß der Sauerstoff nicht nur etwa zur Oxydation von Nebenprodukten oder Abbauprodukten verbraucht wird, sondern primär den Abbau bewirkt.

Tabelle II.

Zeit in Stunden	DP		
	I	II	III
0	590	590	590
4	580	595	550
12	590	590	510
24	595	585	480
36	580	590	460
48	590	580	460
72	590	590	410

Ist demnach die Notwendigkeit der Anwesenheit von Sauerstoff als erwiesen anzusehen, so haben zahlreiche Untersuchungen[6]) gezeigt, daß die Vorreife unter Bildung und Abspaltung von Karboxylgruppen verläuft. O. H. Weber und E. Husemann[7]) haben dann bei der Vorreife von Baumwollzellulose festgestellt, daß mit jeder Spaltstelle eine neue Karboxylgruppe entsteht, die nach ihrer Methylenblaumethode nachweisbar ist.

Ein wesentliches Charakteristikum des Abbaues in der Vorreife ist die Notwendigkeit, durch genügend starkes Alkali die natürliche Struktur der Zellulose in die der Alkalizellulose I überzuführen. Wenn auch bereits bei der Behandlung von Baumwolle oder Zellstoff mit Natronlauge von 6 Proz. ein Abbau zu beobachten ist, so verläuft dieser außerordentlich langsam und unvollständig. Auf die Bedingungen, unter denen die Vorreife ablaufen muß, um Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu erhalten, wird später einzugehen sein.

II. Die Kinetik der Vorreife.

Die ersten Untersuchungen der Kinetik der Vorreife stammen von Nakashima[8]), der auch bereits eine mathematische Beziehung auffand, die später von Lottermoser und Mitarbeitern bestätigt wurde[9]). O. Eisenhut hat dann festgestellt, daß der Sauerstoffverbrauch zur Spaltung der Alkalizellulose in der Zeiteinheit konstant bleibt und daß der Reaktionsablauf linear erfolgt[10]). Mit anderen Worten bedeutet diese Feststellung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist. Wesentlich ist auch die Erkenntnis, daß die Spaltung nur an einem sehr geringen Teil der vorhandenen Bindungen erfolgt.

G. V. Schulz und E. Husemann[11]) haben die Kinetik des hydrolytischen Abbaues der Zellulose untersucht und hierbei festgestellt, daß in homogener und heterogener Reaktion der Abbau so verläuft, als wäre ein Teil der Bindungen in der Zellulose rascher spaltbar, woraus sich in Verbindung mit Untersuchungen der Polymolekularität ergibt, daß Zellulosespaltstücke von einem DP von 500 in großer Menge auftreten.

Eisenhut hat auch festgestellt, daß die durch den DP charakterisierte Abbaugeschwindigkeit asymptotisch zur Zeit verläuft und daß bei den untersuchten Zellulosen die Asymptote beim PG 40—50 liegt.

[3]) Heuser und Schuster, Cellulosechem. **7**, 17 (1926); s. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2024 (1927).

[4]) DPR. 323784; USAP. 1163438; W. Weltzien und G. zum Tobel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2024 (1927).

[5]) DRP. 323785; A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).

[6]) J. prakt. Chem. **157**, 338 (1941); Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2237 (1900); **34**, 719, 3589 (1901); **54**, 545 (1921); **60**, 2024 (1927); **72**, 1709 (1939).

[7]) O. H. Weber und E. Husemann, J. prakt. chem. **161**, 20 (1942).

[8]) Nakashima, J. Soc. chem. Ind. (Japan) Suppl. **35**, 335V (1932).

[9]) H. K. Hygen, Diss. (Dresden 1936). — A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).

[10]) J. prakt. Chem. **157**, 338 (1941).

[11]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 23 (1942).

An dieser Stelle muß auf die Ausführungen von A. Matthes eingegangen werden, der feststellt, daß die kinetische Untersuchung des Zelluloseabbaues daran scheitert, daß mit der Zeit fallende Konstanten erhalten werden[12]). Dies ist auch dann der Fall, wenn man die in polymolekularen Lösungen viskosimetrisch ermittelten DP umrechnet. Die von Matthes erhobenen Einwände gegen die vorläufige Bestimmbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestehen fraglos zu Recht. Wenn wir es trotzdem unternommen haben, die Kinetik des Abbaues in der Vorreife eingehend zu verfolgen, dann deshalb, weil unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Eisenhut sich aus den Messungen des Schrifttums Konstanten berechnen lassen.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, die Kinetik des Zelluloseabbaues während der Vorreife messend zu verfolgen. Bei der Verwendung von Zellstoffen ist insofern bei derartigen Messungen eine Erschwerung zu erwarten, als durch die Anwesenheit der sogenannten Hemizellulosen, also als leichter spaltbar definierter niedrigmolekularer Polysaccharide, die quantitativen Verhältnisse beeinträchtigt werden können. Hinzu kommt, daß während der Vorreife ebenfalls Abbauprodukte entstehen, die in der Merzerisierlauge löslich sind und der Erfassung bei normalem Arbeitsgang entgehen können. Eingehende Versuche haben nun gezeigt, daß kleinere Mengen von „Hemizellulosen" die Ergebnisse nicht beeinträchtigen, man also ohne ihre Isolierung arbeiten kann. Die Tabelle III enthält einen Teil der zugehörigen Versuche. In der Reihe I ist die Probe Alkalizellulose jeweils durch Einwerfen in 10proz. Essigsäure neutralisiert, die β-Zellulose dabei gefällt und der gesamte Niederschlag zur Bestimmung des DP verwendet worden. In der Reihe II sind die Proben Alkalizellulose mit Wasser ausgewaschen, dann mit 1 proz. Essigsäure und wieder mit Wasser behandelt. Zum Vergleich muß der Ausgangszellstoff analog behandelt werden.

Tabelle III.

Zeit	I	II
0	750	750
12	535	520
24	430	445
48	350	345

Wesentlich schwieriger zu behandeln ist für kinetische Messungen die nicht unbeträchtliche Wärmetönung, die beim Alkalisieren und vor allem beim Zerfasern auftritt. Ebenso wird beim Zerfasern in den üblichen Apparaten die Alkalizellulose innig mit der Luft gemischt, wodurch ebenfalls eine Beschleunigung auftritt. Wir haben diese Fehlerquellen, die anfänglich jede genaue Messung unmöglich machten, durch folgende Arbeitsweise überwunden. Der Zellstoff wird feucht zerfasert, dann in Lauge von 15° getaucht und auf 30—33 Proz. Trockengehalt abgepreßt. Der Kuchen wird aufgelockert und je 50 g Alkalizellulose in 250 ccm fassende braune Flaschen gefüllt, die in Thermostaten aufgehängt werden. Nach je 4 Stunden wird 10 Minuten gleichmäßig durchgeschüttelt. Auf diese Weise erhält man reproduzierbare Werte.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist zu bemerken, daß diese als pseudomonomolekular erfolgt. Die Umsetzung ist, wie bereits betont, sauerstoffabhängig; bei der von uns gewählten Anordnung wird der Sauerstoffdruck ebenso wie seine Menge durch gleichbleibende Einwaage und Verwendung von Luft unter Atmosphärendruck konstant gehalten. Der Abpreßgrad der Alkalizellulose spielt innerhalb der auftretenden Schwankungen zwischen 29 und 33 Proz. keine Rolle. Wesentlich ist die Verwendung möglichst immer der gleichen Natronlauge für vergleichbare Meßreihen. Die Konzentration der Lauge wurde zu 20 Proz. gewählt. Schwankungen zwischen 18 und 20 Proz. spielen keine Rolle.

In Tabelle IV sind die Messungen an einem Fichten-Sulfitzellstoff nordischer Herkunft wiedergegeben. Die erste Konstante ist vom Ausgangspolymerisationsgrad, die zweite von dem nach dem Abpressen gefundenen an gerechnet.

Tabelle IV.

Dauer	DP	$K_1 \cdot 10^7$	$K_2 \cdot 10^7$	$K_3 \cdot 10^7$
0	660	—	—	—
4	580	8,77	—	15,20
28	395	6,07	5,62	12,69
52	325	3,00	4,71	12,04
76	280	4,38	4,14	12,75
102	255	3,95	3,60	12,37
124	240	3,57	3,29	12,33
				12,40 ±3 Proz.

Man erkennt, daß die Konstanten abnehmen, gleichgültig ob die Berechnung vom Ausgangspolymerisationsgrad an erfolgt oder erst vom Einsetzen in den Thermostaten. Es handelt sich demnach nicht um einen methodischen Fehler.

Berechnet man die Zeitasymptote an obiger Kurve, so erhält man beim DP von 150 eine Parallele zur Zeitordinate. Die in der Tabelle enthaltenen K_3-Werte sind die erhaltenen Konstanten. Ohne an dieser Stelle auf die Bedeutung dieser Erscheinung einzugehen, sei festgestellt,

[12]) A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 315 (1942); s. a. Kolloid-Z. 99, 319 (1942).

daß man bei Einhaltung vergleichbarer und sorgfältiger Arbeitsbedingungen bei allen untersuchten Zellstoffen Konstanten findet. Bemerkenswert ist lediglich, daß die Werte der Asymptoten verschieden liegen. Die Tabelle V gibt die gefundenen Werte. Die Konstanten stimmen untereinander nicht überein, auch nicht innerhalb einer Gruppe mit der gleichen Asymptote.

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten bei 20° zeigen anscheinend keine Zusammenhänge mit sonstigen analytischen Daten der Zellstoffe.

Die im Schrifttum angegebenen Vorreifedaten gestatten in einzelnen Fällen die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten, die in Tabelle VI zusammengefaßt sind.

Der Verlauf der Vorreife läßt erkennen, daß eine mit zunehmender Geschwindigkeit verlaufende Umsetzung Ursache der Abnahme der Molekülspaltung ist. Dies kann jedoch nur so zu verstehen sein, daß im Verlaufe der Vorreife aus einem noch unbekannten Grunde entweder die Zellulosebindungen blockiert oder der Sauerstoff verbraucht wird. Da es sich um eine heterogene Umsetzung handelt, könnte man annehmen, daß der Sauerstoff, der in der Merzerisierlauge gelöst ist, verbraucht wird und die Diffusion neuen Sauerstoffs aus der umgebenden Luft nur langsam vor sich geht. Gegen diese Annahme sprechen aber der große Überschuß an Sauerstoff an sich, weiter die Ergebnisse der Versuche von Eisen-

Tabelle V.

Zellstoff	DP	$K \cdot 10^7$	Asymptote
Linters I	1960	7,53 ± 6 Proz.	0
Buche HNO_3 I	680	8,35 ± 4 Proz.	0
Baumwolle I	2480	9,98 ± 3 Proz.	40
Baumwolle II	1680	9,49 ± 7 Proz.	40
Baumwolle III	2980	6,86 ± 4 Proz.	40
Linters II	1240	8,30 ± 6 Proz.	40
Linters III	610	6,37 ± 8 Proz.	40
Buche HNO_3 II	800	6,02 ± 3 Proz.	40
Buche HNO_3 III	645	11,45 ± 5 Proz.	40
Kiefer Sulfat vorh. I	655	5,85 ± 6 Proz.	60
Fichte Sulfit vorh.	720	8,46 ± 3 Proz.	100
Fichte Sulfat I	720	8,84 ± 12 Proz.	100
Kiefer Sulfat I	585	10,43 ± 6 Proz.	120
Buche Sulfat vorh.	480	9,71 ± 8 Proz.	120
Buche Sulfit vorh. I	640	10,48 ± 12 Proz.	120
Birke Sulfat vorh.	660	9,31 ± 12 Proz.	120
Schilf Sulfat vorh. I	640	13,85 ± 6 Proz.	135
Kiefer Sulfat vorh. II	720	11,38 ± 5 Proz.	135
Fichte Sulfit I nord.	660	12,09 ± 4 Proz.	150
Fichte Sulfit II deutsch	620	11,97 ± 3 Proz.	150
Fichte Sulfit III nord.	720	11,15 ± 6 Proz.	150
Kiefer Sulfat vorh. III	740	7,10 ± 6 Proz.	150
Schilf Sulfat vorh. II	670	12,54 ± 5 Proz.	150
Buche Sulfit vorh. II	840	11,43 ± 6 Proz.	150
Buche Sulfit vorh. III	640	12,42 ± 7 Proz.	150
Kiefer Sulfat II	580	17,18 ± 6 Proz.	150
Buche Sulfit I	745	25,14 ± 20 Proz.	150
Stroh Sulfat vorh.	650	13,90 ± 8 Proz.	180
Buche Sulfat	590	37,00 ± 6 Proz.	180
Fichte Sulfat II	620	17,30 ± 11 Proz.	200
Buche Sulfit II	675	24,60 ± 3 Proz.	200
Fichte Sulfat III	640	25,22 ± 6 Proz.	200
Kiefer Sulfat III	595	17,81 ± 11 Proz.	200
Fichte Sulfit IV nord.	685	22,40 ± 4 Proz.	200

Tabelle VI.

Zellulose	$K \cdot 10^7$	A	T	Bearbeiter
Baumwolle	1,23	0	Zimmertemperatur	Weber und Husemann
Baumwolle	2,52	100	Zimmertemperatur	Weber und Husemann
Zellstoff	—	—	20°	Eisenhut
Zellstoff I	10,10	120	22,5°	Hygen
Zellstoff II	11,88	150	22,5°	Hygen
Zellstoff III	3,38	0	22,5°	Hygen
Zellstoff	6,08	0	—	Lottermoser und Wultsch

hut und schließlich die Tatsache, daß bei Zusatz von H_2O_2 zur Tauchlauge zwar die Vorreife rascher verläuft, jedoch nach kurzer Zeit eine starke Verlangsamung eintritt, so daß der gleiche Punkt nach etwa 60—80 Stunden errreicht wird. Wir haben weiter festgestellt, daß weder neues Tauchen noch neuerliche Zugabe von H_2O_2 zu einem auf DP 400 abgebauten Zellstoff den weiteren Abbau beschleunigen kann. Es kann also für die Verlangsamung nicht der Mangel an Sauerstoff oder die Abnahme der Alkalikonzentration, die im übrigen gering ist, Ursache sein. Fig. 1 gibt die gefundenen Verhältnisse wieder

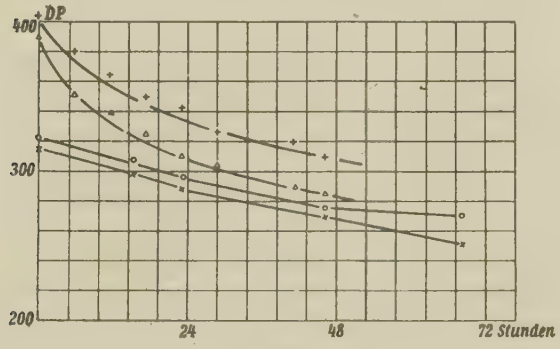


Fig. 1

Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß eine Veränderung der Alkalizellulose oder die gebildeten niedrigen Abbauprodukte die Reaktionshemmung bewirken. Wohl ist für einen Teil der Zellulosebindungen eine höhere Spaltungsgeschwindigkeit wahrscheinlich gemacht worden, doch ist es höchst unwahrscheinlich, daß gerade diese Bindungen die abnehmende Geschwindigkeit der Vorreife bewirken, einmal weil der Wert der Asymptoten zwischen 0 und 200 schwankt und weil die abnehmende Tendenz bei hoch- und niedermolekularen Zellstoffen anzutreffen ist. Wir haben weiter auch, wie gezeigt werden wird, einen direkten Beweis für die Unmöglichkeit dieses Verlaufes erbringen können.

Unterbricht man die Vorreife bei einem niedrigen DP, zersetzt die Alkalizellulose mit Essigsäure und teilt sie in zwei Hälften, von denen die eine wieder getaucht und weitergereift wird, während die zweite Hälfte durch 18proz. NaOH von den löslichen Anteilen weitgehend befreit, dann ebenfalls getaucht und weitergereift wird, so findet man die ebenfalls in Fig. 1 wiedergegebenen Verhältnisse.

Daraus ist zu erkennen, daß irgendwelche Abbauprodukte der Zellulose Ursache der Verlangsamung der Vorreife sein müssen, wobei offen bleibt, ob diese direkt etwa unter Sauerstoffverbrauch wirken oder indirekt.

Wir haben schließlich noch einen Zellstoff, der einen Gehalt von 99,3 Proz. α-Zellulose hatte, in 20proz. NaOH getaucht und vorgereift und gleichzeitig im selben Thermostaten diesen Zellstoff mit Laugen, die einmal 5 Proz. Hemizellulosen und 5 Proz. Glukose enthielten. Die Fig. 2 zeigt die Ergebnisse im Vergleich mit dem gleichen, nicht veredelten Zellstoff mit 89,6 Proz. α-Zellulose. Es ist eindeutig zu erkennen, daß vor allem die weit abgebauten Zelluloseteile wirksam sind.

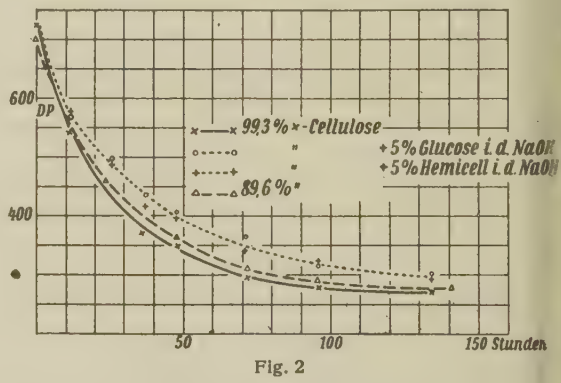


Fig. 2

In einer folgenden Arbeit werden wir zeigen, daß nicht der Verbrauch von Sauerstoff durch diese niedrigmolekularen Abbauprodukte für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich ist, sondern Grenzflächenerscheinungen.

Wir haben schließlich die Geschwindigkeit der Vorreife bei 40 und 60° gemessen und dabei

Tabelle VII.

Zellstoff	A	K_{20}	K_{40}	Q	K_{60}	Q
Baumwolle II	40	9,49	38,9	12 900	146,8	13 800
Baumwolle III	40	6,86	28,7	13 100	—	—
Linters II	40	8,30	35,3	13 300	—	—
Buche HNO_3 I	0	8,35	34,4	12 950	131,2	13 900
Buche HNO_3 II . . .	40	11,85	47,5	12 900	—	—
Kiefer Sulfat I . . .	0	—	16,2	—	—	—
Fichte Sulfit I	0	—	10,6	—	40,5	13 660
Buche Sulfit vorh. II	0	—	28,2	—	—	—
Fichte Sulfit II . . .	0	—	13,2	—	48,4	13 550
Birke Sulfat vorh. . .	0	—	35,4	—	—	—
Stroh Sulfat vorh. . .	0	—	28,2	—	—	—

festgestellt, daß mit steigender Temperatur die Konstanz der Werte immer häufiger wird bzw. die Asymptote kleiner. Es ist daher auch möglich gewesen, in einzelnen Fällen die Aktivierungswärme zu bestimmen. Dabei zeigt sich, daß die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Spaltung, die sich aus den Konstanten einwandfrei ablesen lassen, durch Unterschiede in den Stoßkonstanten bedingt sind. Tabelle VII gibt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $K \cdot 10^7$ mit den zugehörigen Asymptoten A und Aktivierungswärmen Q in cal wieder.

Es ergibt sich ein Mittelwert von etwa 13340 cal für die Vorreife, ein Betrag, der innerhalb der für derartige Umsetzungen üblichen Grenzen liegt.

III. Die Strukturveränderungen während der Vorreife.

Der Abbau der Zellulosemoleküle während der Vorreife erfolgt wahrscheinlich als bimolekulare Reaktion zwischen Sauerstoff und Alkalizellulose I. Was für chemische Veränderungen am Zellulosemolekül dabei vorgehen, ist noch unbekannt. Sicher ist aber wohl, daß es sich um eine oxydative Spaltung handelt, bei der Bruchstücke entstehen, die sich in mehrfacher Hinsicht von den bei der hydrolytischen oder der thermischen Spaltung bildenden unterscheiden. So ist bekannt, daß ein Ersatz der Vorreife durch weitgehenden Abbau des Zellstoffes in Kochung oder Bleiche nicht ohne weiteres zu brauchbaren Kunstfaserzellstoffen führt, ebensowenig wie Abbau durch Säurehydrolyse.

In allen diesen Fällen sind zwar gut filtrierende Viskosen zu erhalten, die Fasern entsprechen aber nicht den üblichen Anforderungen. Dies ist ein Beweis dafür, daß bei der Vorreife nicht nur ein molekularer Abbau, sondern auch irgendeine andere Änderung der natürlichen Zellulosen stattfindet.

Bereits Weber und Husemann haben bei der Vorreife von Baumwollzellulose die Bestimmung der Karboxylgruppen zur Kennzeichnung des Reaktionsablaufs heranzuziehen versucht. Bei der Baumwolle liegen die Verhältnisse einfach, da etwa eine Karboxylgruppe auf ein Molekül vorliegt und Änderungen dieses Verhältnisses eindeutig erklärbar sind. Wir wissen aus den Versuchen von Eisenhut, daß die Oxydation in der Vorreife nicht nur unter Bildung von Karboxylgruppen erfolgt, sondern daß diese auch laufend abgespalten werden, so daß nur eine genaue CO_2-Bilanz ein wahres Bild der Vorgänge gestattet. Da uns im Rahmen unserer Untersuchung in erster Linie die Eigenschaften der Zellulose interessieren, haben wir von der Durchführung der nicht einfachen quantitativen Messungen abgesehen und lediglich die Monosezahlen mit fortschreitender Vorreife bestimmt. Die Ergebnisse seien nur kurz diskutiert.

Durch die Alkalisierung werden die MZ mehr oder weniger verändert. In mehrfachen Wiederholungen konnte festgestellt werden, daß diese Veränderungen nur gangmäßig, nicht jedoch zahlenmäßig reproduzierbar sind. Dies deutet darauf hin, daß eine Abspaltung von Karboxylgruppen erfolgt, zumal die MZ mit der Alkalisierung zunehmen. Ohne auf die Einzelmessungen einzugehen, sind in der Tabelle VIII die COOH/Mol-Werte im Verlauf der Vorreife zusammengestellt. Mit fortschreitender Vorreife nehmen die Werte ab, um schließlich bei DP von 250—350, also in technischem Bereich, etwa 1 zu betragen. Auffallend ist weiter, daß die Zellstoffe mit höherem Kw alle Werte um 1 aufweisen, während die Zellstoffe mit niedrigstem Kw Verhältniszahlen von etwa 1,2—1,3 haben.

Tabelle VIII. COOH/Molekül während der Dauer der Vorreife.

Zellstoff	Höchste MZ	A	B	C	Stunden 12	24	48	72	Kw
Fichte Sulfit I	500	2,90	1,64	1,85	1,80	1,55	1,15	1,02	42
Fichte Sulfit II	480	2,81	1,24	1,50	1,67	1,42	1,22	1,23	19
Fichte Sulfit III	480	2,94	1,85	1,68	1,75	1,52	1,20	1,22	35
Fichte Sulfit vorh.	530	3,00	1,18	1,36	1,38	1,34	1,36	1,23	17
Fichte Sulfat I	500	2,23	2,10	1,78	1,88	1,52	1,20	1,08	85
Kiefer Sulfat I	380	2,23	2,20	1,87	1,57	1,27	1,10	0,98	105
Kiefer Sulfat vorh. III	480	3,22	1,95	1,62	1,76	1,46	1,31	1,20	48
Buche HNO_3 I	310	2,76	1,96	2,50	2,10	2,38	1,25	1,31	28
Buche Sulfit I	500	1,62	1,81	1,36	1,68	1,95	1,11	1,00	90
Buche Sulfit vorh. I	530	3,08	—	1,58	1,57	1,28	1,21	1,20	18
Buche Sulfat	380	2,60	—	2,20	2,07	1,59	1,36	0,96	106
Buche Sulfat vorh.	510	4,00	—	3,33	1,37	1,57	1,35	1,20	60
Birke Sulfat vorh.	520	3,89	—	1,91	1,89	1,88	1,45	1,15	65
Schilf Sulfat vorh. I	540	3,04	—	1,27	1,38	1,41	1,31	1,25	25
Roggenstroh Sulfat vorh.	500	2,46	—	1,35	1,18	1,28	1,25	1,06	105

A = Ausgangszellstoff; B = nach dem Abpressen; C = nach dem Zerfasern.

Die Endstufe der Vorreife ist gekennzeichnet im technischen Gebiet durch die Anwesenheit von etwa einer Karboxylgruppe je Molekül. Es scheint so, daß für die Weiterverarbeitbarkeit eine geringe Überoxydation von Vorteil ist. Die Anwesenheit von mehr als einer Karboxylgruppe/Molekül wird an sich bereits eine bessere Löslichkeit bedingen. Außerdem aber kann sie ein Anzeichen für eine weitgehende Auflösung des gewachsenen Molekülverbandes sein. Wenn man die üblichen Zellwollen des Handels untersucht, dann findet man MZ von 220—340 bei DP von 280—350, demnach COOH/Mol von 1—1,3. Es wird das Verhältnis von etwa einer Karboxylgruppe/Molekül, das am Ende der Vorreife erreicht ist, erhalten. Zusammenhänge zwischen Karboxylgehalt und sonstigen Eigenschaften der Kunstfaser sind nicht aufzufinden gewesen.

Unsere Untersuchungen haben bisher keinen Anhaltspunkt dafür ergeben, daß der Verlauf der Vorreife bei den verschiedenen Zellstoffen sich grundsätzlich unterscheidet. Dies ist vor allem im Hinblick auf die bekannten Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen merkwürdig. Wir beabsichtigen daher auch, unsere Untersuchungen unter Einbeziehung schlecht verarbeitbarer Zellstoffe weiterzuführen, um aufzuklären, weshalb die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Zellstoffe sich unterscheidet und welches die Grundlagen des Verhaltens der Zellstoffe bei der Weiterverarbeitung sind.

Zusammenfassung.

Die reaktionskinetische Untersuchung der Vorreife hat eine Reihe bereits bekannter Tatsachen bestätigt, vor allem aber die eigenartige Erscheinung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit asymptotisch abnimmt, einer Erklärung nähergebracht. Niedermolekulare Abbauprodukte müssen die Ursache für die Verlangsamung der Vorreife sein.

Die Aktivierungsenergie, die für einige Zellulosen bestimmt werden konnte, beträgt übereinstimmend etwa 13340 cal. Für die eindeutig feststellbaren Unterschiede in der Vorreifegeschwindigkeit sind demnach sich in der Stoßkonstante ausdrückende Erscheinungen verantwortlich.

Es hat den Anschein, daß gut filtrierbare Viskosen gebende Zellulosen in der Vorreife mehr Karboxylgruppen bilden bzw. diese weniger leicht abspalten, da nicht mit Sicherheit anzugeben ist, ob dieses beobachtete Verhältnis primärer oder sekundärer Natur ist.

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim/Donau.

Beitrag zur Reaktionsweise der Na-Cell-I mit Schwefelkohlenstoff.

Von K. Ph. Jung (Kelheim/Donau). (Eingegangen am 1. Juli 1944)

Die Herstellung faserförmigen Zellulosexanthogenates geschieht in der Regel dadurch, daß auf die Na-Zell-I (d. i. Zellulose, die mit etwa 12 bis 20 Proz. $NaOH/H_2O$ behandelt wurde), die mit freier Lauge im Gleichgewicht steht, CS_2 in flüssiger oder gasförmiger Form zur Einwirkung gebracht wird. Den Mechanismus und die Kinetik der Reaktion untersucht die vorliegende Arbeit.

1. Die Bestimmungsmethode.

Die analytische Erfassung des Reaktionsproduktes erweist sich wegen seiner Zersetzlichkeit als schwierig. Daraus mögen die verschiedenen sich widersprechenden Reaktionsdaten in dem Schrifttum zum Teil herrühren. Es erscheint daher zweckmäßig, zu Beginn der Arbeit die zu verwendenden Analysenmethoden kurz darzustellen und auf Fehlerquellen hinzuweisen.

Die Bestimmung des Zellulosexanthogenates erfolgt als Disulfid jodometrisch oder durch Analyse eines zu bildenden Xanthogenfettsäureesters[1]). Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes wird so vorgenommen, daß die Alkalizellulose in der erforderlichen Anzahl von Ansätzen bei konstanter Temperatur mit CS_2 in einer unten beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht wird. Nach Beendigung der jeweiligen Sulfidierzeit wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff scharf abgesaugt, die Reaktion durch Abkühlen abgestoppt und die Produkte je nach der Analysenmethode weiter verarbeitet.

Haupterfordernis bei der jodometrischen Bestimmungsmethode ist die vollständige Entfernung des Trithiokarbonates (und anderer jodverbrauchender Nebenprodukte) von der Xanthogenatfaser. Liegt die Na-Cell-I in der üblichen Form mit ca. 30 Proz. Zellulose vor und beträgt die aufgenommene Menge Schwefelkohlenstoff nicht über 0,9 mol CS_2/mol Zellulose, so läßt sich das Trithiokarbonat durch gesättigte Salzlösung leicht auswaschen. Man behandelt das Zellulosematerial vorteilhaft in einem temperierbaren Schüttelgefäß bei ca. —5° so lange mit der Waschflüssigkeit, bis die Lösung farblos ist und das Zellulosexanthogenat eine hellgelbe Tönung angenommen hat. Innerhalb einer Auswaschdauer von 5 Minuten, die zur Reinigung ausreicht, tritt bei der verwendeten Temperatur

[1]) Fink, Stahn und Matthes, Angew. Chem. 47, 602 (1934).

keine Abspaltung der $C\begin{matrix}SNa\\S\end{matrix}$-Gruppen ein, wie aus dem Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden hervorgeht. Verändert man die Reaktionsbedingungen durch Vergrößerung der Laugenmenge im Alkalisierungsprodukt (ca. 20 Proz. Zellulose) oder sulfidiert man wesentlich höher als oben angegeben, so verquillt die Zellulose zu einer mehr oder weniger zähen gummiartigen Masse, aus der das Trithiokarbonat recht schwer durch intensives Durchkneten mit oft zu erneuernder kalter Salzlösung zu entfernen ist.

Die Lösung des gereinigten Zellulosexanthogenates in verdünnter Lauge muß bei tiefer Temperatur erfolgen, da Reste des CS_2 nur schwer durch Absaugen und Auswaschen zu entfernen sind und durch Weiterreaktion in der verdünnten Lösung vor allem auch mit NaOH eine Verfälschung der Analysenwerte hervorgerufen werden kann. Die Lösung ist dann frei von Trithiokarbonat, wenn beim Neutralisieren mit gasförmigem CO_2 kein H_2S aus der Lösung entwickelt wird.

Die gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung läßt man in eine angesäuerte Jodlösung fließen, wobei sich unter Verbrauch von Jod das Disulfid bildet. Die Reaktion erfordert insbesondere bei hoher CS_2-Aufnahme Zeit und wird durch Schütteln des gut verschlossenen Reaktionskolbens beschleunigt. Da das Disulfid Jod adsorbiert und so die Erkennung des Endpunktes bei der Titration mit $Na_2S_2O_3$ erschwert, muß die Titration mit einem Überschuß von $Na_2S_2O_3$ durchgeführt werden.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Bestimmung der zur Reaktion gebrachten Zellulosemenge. Sie läßt sich im Verlauf einer Sulfidierungsreihe nur schwer feststellen, da beim Abwiegen der feuchten, mit CS_2 vermischten Alkalizellulose wesentliche Fehler unterlaufen können. Die vorliegende Arbeit bedient sich daher folgender Bestimmungsmethoden:

Eine Menge gereinigten Zellulosexanthogenates wird ohne Abwiegen aufgelöst, mit Jod zu Disulfid umgesetzt und der Jodverbrauch bestimmt. Das ausgefällte Disulfid wird quantitativ gesammelt und in Lauge gelöst, wobei das Zellulosexanthogenat zurückgebildet wird. Die Lösung wird mit Säure zersetzt, die ausgefällte Zellulose mit Schwefelammonium sorgfältig von mit ausgefallenem elementarem Schwefel befreit, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Arbeitsweise liefert einwandfrei reproduzierbare Werte. Sie ist insbesondere in den Fällen anzuwenden, bei denen das Zellulosexanthogenat in der Lauge nicht oder nur teilweise löslich ist.

Bei der zweiten Bestimmungsmethode, der Bildung und Analyse des Xanthogenfettsäureesters, wird das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung in Lauge gelöst und zur Reaktion gebracht. Es ist jedoch hier ebenfalls Sorge zu tragen, daß durch Absaugen des überschüssigen CS_2 und gute Kühlung während der Auflösung eine Weiterreaktion in der Lösung unterbunden wird. Die bei der Ausfällung des Esters mit anfallenden schwefelhaltigen Nebenprodukte lösen sich bei der Auswaschung des Reaktionsproduktes in Methanoläther. Es hinterbleibt ein rein weißes, lockeres Pulver. Die Reaktionswerte liegen um durchschnittlich 5 Proz. tiefer als die Werte der jodometrischen Bestimmung.

2. Der Reaktionsmechanismus.

Die Einwirkung des CS_2 auf die Na-Zell-I ist in zwei Formen denkbar:

1. Der CS_2 reagiert als Flüssigkeit bzw. als Gas,
2. der CS_2 löst sich in der Natronlauge des Reaktionssystems und reagiert nach Maßgabe seiner Löslichkeit.

Da die Konzentration des Reaktionspartners in der flüssigen Reaktionsphase bei Konstanz der übrigen Reaktionsbedingungen geschwindigkeitsbestimmend für den Ablauf der Reaktion ist, läßt sich die Frage durch folgende Versuchsanordnung entscheiden:

Die Alkalizellulose wird einmal in flüssigem CS_2 eingebettet, die Reaktion nach bestimmten Zeiten durch Absaugen des CS_2-Überschusses und Abkühlung des Systems abgestoppt und die CS_2-Aufnahme bestimmt. Im anderen Fall wird die Alkalizellulose auf folgende Weise zur Reaktion gebracht:

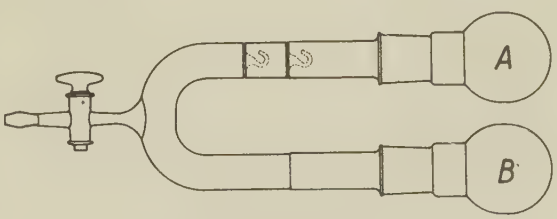


Fig. 1

In der Apparatur gemäß Fig. 1 enthält das Kölbchen A die Alkalizellulose, Kölbchen B den in einer Ampulle eingeschmolzenen CS_2. Beide Kölbchen sind durch ein U-Rohr mit Entlüftungshahn verbunden. Die Apparatur wird entlüftet und dann der CS_2-Behälter zertrümmert. Die Alkalizellulose steht so ständig unter dem gesättigten Dampfdruck von CS_2. In dem Maß, wie sie durch ihre Reaktion CS_2 verbraucht, liefert der flüssige CS_2 durch Verdampfen das Reaktionsmittel nach. Tabelle I zeigt, daß die

auf Grund beider Anordnungen erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sich nur geringfügig unterscheiden.

Tabelle I. Zellstoff Fichte Sulfitaufschluß. α-Gehalt 90 Proz., Nichtzellulosebestandteile ca. 2 Proz. Alkalisiert mit 20 Gew.-Proz. NaOH. Analyse der Alkalizellulose: 30 Proz. Zellulose, 18,1 Proz. NaOH.

1. In flüssigem CS_2 sulfidiert $T = 20^0$ Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.	Sulfidierzeit in Min.	2. In gasförmigem CS_2 sulfidiert $T = 20^0$ Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.
0,525	120	0,52
0,805	240	0,792
0,99	360	0,98
1,08	480	1,07
1,08	600	1,075
1,085	720	1,07

Man erhält so folgendes Bild von dem Reaktionsgeschehen: Der flüssig bzw. gasförmig zur Reaktion gebrachte CS_2 reagiert nicht als solcher, sondern erst nach seiner Auflösung in der Natronlauge des Reaktionssystems. In dem Maß, wie er durch die Reaktion verbraucht wird, sättigt sich die Lösung aus dem flüssigen bzw. gasförmigen CS_2 wieder ab. Die CS_2-Konzentration bleibt somit während des Reaktionsverlaufes konstant, solange überhaupt noch freies flüssiges oder gasförmiges Reaktionsmittel vorhanden ist. Die Natronlauge dient gleichzeitig als Transportmittel für die Heranschaffung des CS_2 an den Reaktionsort.

Nur ein Teil der analytisch festgestellten Laugenmenge ist jedoch für seine Aufgabe als Reaktionsträger frei verfügbar. Der andere Teil ist durch den Einbau in das Gitter der Na-Zell-I immobilisiert und infolge des Solvatationsbestrebens der Zellulose-NaOH-Verbindung mehr oder weniger an der Oberfläche der Na-Zell-I-Kristallite gebunden und damit seiner Aufgabe als Reaktionsträger entzogen. In dem Maß, wie nun die Reaktion voranschreitet, steigert sich noch das Solvatationsbestreben des Reaktionsproduktes. Es wird immer mehr freie Lauge in dem System gebunden, bis schließlich nach völliger Sorption an den einzelnen Reaktionsstellen die Weiterreaktion aufhören muß.

a) Als Beispiel diene zunächst die Sulfidierung zweier mit 12 und 20 Gew.-Proz. NaOH hergestellter Alkalizellulosen.

Die Reaktion des Alkalisierungsproduktes 1 kommt bei einer CS_2-Aufnahme von 1,08 mol/mol Zellulose zu einem Gleichgewichtszustand, die des Alkalisierungsproduktes 2 in wesentlich langsamer verlaufender Reaktion bei einer CS_2-Aufnahme von 0,84 mol CS_2/mol Zellulose.

Tabelle II. Ausgangsmaterial wie Tabelle I. Sulfidiert in flüssigem CS_2. $T = 20^0$.

1. Alkalisiert mit 20 Gew.% NaOH Analyse der Alkalizellulose: 30% Zellulose 18,1% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.	Sulfidierzeit in Min.	2. Alkalisiert mit 12 Gew.% NaOH Analyse der Alkalizellulose: 30% Zellulose 12,2% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.
0,525	120	0,31
0,67	180	0,44
0,805	240	0,61
0,902	300	0,69
0,99	360	0,705
1,05	420	0,81
1,08	480	0,84
1,08	600	0,83
1,085	720	0,84

Bei beiden Produkten ist das Röntgendiagramm der Na-Zell-I gleichmäßig und vollständig ausgebildet. Auch ist in beiden Ansätzen aus den verschieden konzentrierten Laugen die gleiche Menge NaOH gebunden, die unter Umständen ein Maß ergeben könnte für die Konzentration an reaktionsfähigen OH-Gruppen und damit für die Reaktionsgeschwindigkeit[2]). Ein wesentlicher Unterschied besteht dagegen in der Menge des gebundenen Wassers, dem Quellungsgrad. Das mit 12 Proz. NaOH behandelte Zellulosematerial bindet einen wesentlich größeren Anteil der ihm zur Verfügung stehenden Reaktionsflüssigkeit und entzieht sie damit ihrer Bestimmung als Transportmittel. Die Reaktion muß daher bei einem geringeren Veresterungsgrad zum Stillstand kommen. Dabei wird sich der reagierende CS_2 nicht ungehindert und gleichmäßig auf alle zur Verfügung stehenden Reaktionsstellen verteilen können, sondern bleibt mehr an die Bereiche mit fixiertem Lösungsmittel gebunden. Dieser Unterschied wirkt sich vor allem in der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit aus.

b) Man kann den Anteil der Natronlauge im Alkalisierungsprodukt vergrößern und so den durch die Solvatation bedingten Verlust an Transportflüssigkeit teilweise ausgleichen.

In dem folgenden Versuch beträgt der Zellulosegehalt des Ausgangsmaterials nur 20 Proz., im übrigen sind die Versuchsbedingungen unverändert (vgl. Fig. 2 und 3).

Die Reaktionsgeschwindigkeit und der maximale Veresterungsgrad ist für beide Fälle der verschieden alkalisierten Produkte wesentlich

[2]) K. Heß, C. Trogus und Schwarzkopf, Z. physik. Chem., Abt. A 162, 187.

Tabelle III. Ausgangsmaterial wie Tabelle I. Sulfidiert in flüssigem CS_2. $T = 20^0$.

1. Alkalisiert mit 20 Gew.%NaOH Analyse der Alkalizellulose: 20% Zellulose 18,3% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.	Sulfidierzeit in Min.	2. Alkalisiert mit 12 Gew.%NaHO Analyse der Alkalizellulose: 20% Zellulose 12,3% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.
0,62	120	0,67
0,815	180	0,84
0,99	240	0,985
1,124	300	1,09
1,25	360	1,14
1,28	420	1,17
1,32	480	1,17
1,323	600	1,2
1,32	720	1,21

erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen einen annähernd gleichen Verlauf.

c) Verringert man dagegen den Laugenanteil des mit 20 Proz. NaOH hergestellten Alkalisierungsproduktes durch Abpressen der freien Lauge von 70 auf 60 Proz., so wirkt sich dieser Verlust in gleicher Weise reaktionshemmend aus wie in Versuch 1 die zusätzliche Bindung durch Solvatation. Tabelle IV gibt den Vergleich des Reaktionsverlaufes der Alkalisierungsprodukte 40 Proz. Zellulose/18 Proz. NaOH und 30 Proz. Zellulose/12 Proz. NaOH (vgl. Fig. 2 und 3).

Tabelle IV. Ausgangsmaterial wie Tabelle I. Sulfidiert in flüssigem CS_2. $T = 20^0$.

1. Alkalisiert mit 20 Gew.%NaOH Analyse der Alkalizellulose: 40% Zellulose 17,8% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.	Sulfidierzeit in Min.	2. Alkalisiert mit 12 Gew.%NaOH Analyse der Alkalizellulose: 30% Zelulose 12,2% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.
0,29	120	0,31
0,59	240	0,61
0,73	360	0,705
0,85	480	0,84
0,89	600	0,83
0,90	720	0,84

d) Es besteht nicht die Möglichkeit, den gesamten, durch Solvatation im Verlauf der Reaktion erfolgten Verlust durch einen weitgehenden Überschuß an Lauge auszugleichen. Die in diesem Falle noch weitergehende Solvatation zersprengt den Faserverband, die Xanthogenatfaser löst sich auf. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der mit 12 und 20 Proz. alkalisierten Produkte sind in diesem Falle gleich (vgl. Fig. 2 und 3).

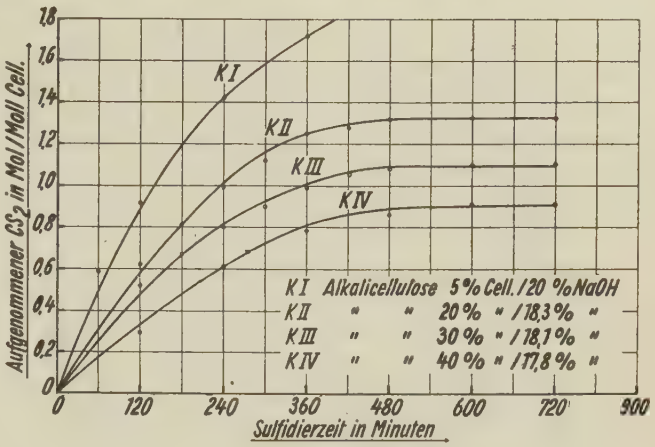


Fig. 2

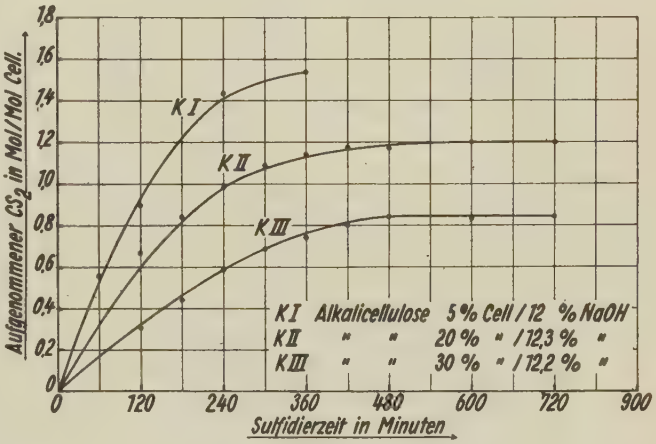


Fig. 3

Tabelle V. Ausgangsmaterial wie Tabelle I. Sulfidiert mit emulgiertem CS_2[3]). $T = 20^0$.

1. Alkalisiert mit 20 Gew.%NaOH Analyse der Alkalizellulose: 5% Zellulose 20% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.	Sulfidierzeit in Min.	2. Alkalisiert mit 12 Gew.%NaOH Analyse der Alkalizellulose: 5% Zellulose 12% NaOH Aufgenommener CS_2 mol/mol Zell.
0,59	60	0,57
0,922	120	0,93
1,06	180	1,07
1,42	240	1,42
1,71	360	1,70
1,90	480	1,88

Die Verhältnisse bei Versuch d) sind gegenüber den obigen Ansätzen verändert und zwingen zu einer Variation der Arbeitsbedingungen:

Die Alkalizellulose liegt nur bis zu einer Zellulosekonzentration von etwa 15 Proz. als

[3]) K. Ph. Jung, Kolloid-Z. 98, 192 (1942).

mehr oder weniger feuchte, aufgelockerte Fasermasse vor. Die freie Lauge ist an der Oberfläche und in dem Hohlraumsystem der Fasern sehr fein verteilt und bietet so dem sich lösenden CS_2 eine außerordentlich große Oberfläche. Bei sehr großem Laugenüberschuß stellt der Ansatz dagegen eine Suspension von Zellulosefasern in der Natronlauge dar, bei der dem CS_2 nur eine sehr kleine Oberfläche zur Verfügung steht. Läßt man auf dieses System in Ruhe CS_2 einwirken, so ist infolge des großen Diffusionsweges eine Reaktion praktisch unterbunden. Dagegen erhält man vergleichbare Reaktionswerte (Tabelle V), wenn man während der Reaktion den Schwefelkohlenstoff in der Natronlauge emulgiert[4]).

Die Versuche vermitteln folgende Erkenntnis:

Die Reaktion der Na-Zell-I im Faserverband kann nicht über eine Veresterung von etwa 1,3 OH-Gruppen hinaus weitergeführt werden, da die zur Weiterreaktion benötigte Natronlauge die durchreagierte Faser auflöst.

3. Über die Reaktionsfähigkeit der Na-Zell-I und die Löslichkeit des Reaktionsproduktes.

Die Reaktionsfähigkeit der Na-Zell-I wurde schon mehrfach untersucht und dabei als Kriterium für das mehr oder weniger gute Reaktionsvermögen die Löslichkeit des Reaktionsproduktes in verdünnten Laugen betrachtet[5]). Die Auffassung ist nicht zutreffend. Reaktionsfähigkeit ist die Reaktionsbereitschaft des Zellulosemoleküls, die ihren Ausdruck in der Aufnahme des CS_2 findet. Die Löslichkeit ist zwar von der erfolgten Reaktion abhängig, aber nicht in der Weise, daß jeweils eine bestimmte CS_2-Aufnahme einer bestimmten Löslichkeit entspräche.

Die Reaktionsfähigkeit folgender Stoffe wurde untersucht:

Produkt 1: Baumwolle mit 2 Proz. NaOH unter Luftausschluß gereinigt, DP 2500.
Produkt 2: Zellstoff-Kiefer, Sulfataufschluß, mit 12 Proz. NaOH bei 20° veredelt, DP 1200.
Produkt 3: Zellstoff-Fichte, Sulfitaufschluß, DP 1000.
Produkt 4: Zellstoff-Buche, Sulfitaufschluß, DP 1050.
Produkt 5: Zellstoff-Rapsstroh, Sulfitaufschluß mit 1 Proz. NaOH bei 90° veredelt, DP 800.
Produkt 6: Zellstoff-Buche, Sulfitaufschluß mit 20 Gew.-Proz. NaOH. Alkalisiert und oxydativ bei 20° abgebaut, DP 200.

Sämtliche Stoffe wurden bei 20° mit 20 gew.-proz. Natronlauge alkalisiert, durch Abpressen der überschüssigen Lauge auf eine Stoffdichte von 30 Proz. gebracht und in flüssigem CS_2 bei 20° sulfidiert. Den Vergleich des jeweiligen Reaktionsverlaufes gibt Tabelle VI.

Tabelle VI

Sulfidierzeit in Min.	Produkt 1 CS_2 mol/mol Zellulose	Produkt 2 CS_2 mol/mol Zellulose	Produkt 3 CS_2 mol/mol Zellulose	Produkt 4 CS_2 mol/mol Zellulose	Produkt 5 CS_2 mol/mol Zellulose	Produkt 6 CS_2 mol/mol Zellulose
120	0,50	0,53	0,535	0,51	0,513	0,50
240	0,805	0,82	0,825	0,81	0,80	0,80
360	0,96	0,965	0,97	0,96	0,95	0,97
480	1,07	1,08	1,09	1,08	1,07	1,09
600	1,08	1,07	1,08	1,08	1,075	1,08

Tabelle VII

Sulfidierzeit in Min.	aufgenommen CS_2 mol/mol Zellulose	Löslichkeit Proz. Produkt 1	Löslichkeit Proz. Produkt 2	Löslichkeit Proz. Produkt 3	Löslichkeit Proz. Produkt 4	Löslichkeit Proz. Produkt 5	Löslichkeit Proz. Produkt 6
60	0,25	7,6	40	64	70	55	82
90	0,365	13,8		83	82	62	91
120	0,51	22,5	65	96	95	77	100
150	0,58	33	80			91	
180	0,67	52	93				
210	0,745	73					

Die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die chemischen und physikalischen Voraussetzungen für die Reaktion der Na-Zell-I mit CS_2 sind in allen untersuchten Fällen gleich, trotz verschiedener Herkunft, Struktur und Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials.

Die Löslichkeit der zur Reaktion gebrachten Produkte weist dagegen starke Unterschiede auf,

[4]) K. Ph. Jung, a. a. O.

[5]) G. Jayme, ZKS. 48, 47 (1943).

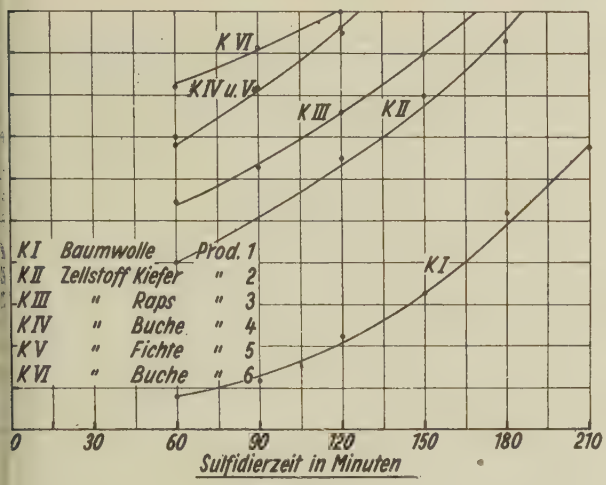


Fig. 4

bedingt durch den jeweiligen Polymerisationsgrad und durch die Herkunft (Struktur?) des Zellulosematerials (Tabelle VII, Fig. 4).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Reaktion des CS_2 mit der Na-Zell-I in der Weise vor sich geht, daß der CS_2 sich in der Lauge des Reaktionssystems auflöst und in gelöstem Zustande reagiert. Die Bedeutung der Anwesenheit „freier Natronlauge" für den Reaktionsverlauf wird erkannt und erörtert. Die Reaktionsweise der Na-Zell-I ist unabhängig vom Polymerisationsgrad, der Herstellungsweise oder der Herkunft des Ausgangsmaterials. Dagegen weisen die Löslichkeiten der sulfidierten Produkte starke Unterschiede auf, die auf die genannten Faktoren zurückzuführen sind.

* * *

Ich danke Herrn Dr. Löbering für die Förderung und Frl. Kupferschmidt für die Durchführung der Arbeiten.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

Zur Kenntnis der Kohlenhydrate, XVI.

Die übermolekulare Konstitution der Zellulose (IV)[1].

Von TH. Lieser und Max Haedicke (Halle a. d. S.).

(Eingegangen am 29. Juni 1944)

Zur Aufklärung des übermolekularen Baues der Zellulose wurde mehrfach die Reaktionsweise der Zellulose mit den anorganischen Alkalien und anorganischen Säuren herangezogen[2]). Und zwar wurde einmal die Tatsache, daß es nicht möglich ist, sämtliche Zellulosehydroxyle mit jenen Reagenden zur Umsetzung zu bringen, zum anderen der Befund, daß die unvollständig umsetzbaren Komponenten in der Reihenfolge ihrer Molekulargewichte abnehmend sich an die Zellulose zu addieren vermögen, dahin gedeutet, daß dieses Verhältnis seinen Urgrund in dem übermolekularen, dem mizellaren Bau der Zellulose habe. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Schlußfolgerung ist daher die Kenntnis der Verhältnisse, in denen sich die anorganischen Alkalien und Säuren an die Zellulose zu addieren vermögen. Gerade die zuverlässige Ermittlung der Additionsverhältnisse bereitet indessen Schwierigkeiten, und man bemühte sich im Verlauf der Jahre immer wieder um die Anwendung neuer und die Wiederholung und Verfeinerung der alten Methoden, um die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Zellulose und angewandten Reagenden möglichst genau zu ermitteln.

Zur Verfügung stehen bisher drei Methoden:

1. Die sogenannte Differenzmethode, die auf der Ermittlung des Konzentrationsunterschiedes zwischen Tauch- und Abfallauge bzw. -säure beruht.

2. Die Auswaschmethode, Entfernung der nicht chemisch gebundenen Reagenden durch Waschen mit Medien, welche die chemische Verbindung Zellulose-Reagend möglichst intakt lassen.

3. Die Restmethode von Schreinemakers[3]), die allerdings bisher nur zweimal, und zwar von Champetier[4]) herangezogen wurde.

Wir setzten uns die Aufgabe, diese verschiedenen Methoden hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Ermittlung der Gleichgewichte zu überprüfen.

Die Differenzmethode.

Diese Methode, seit W. Vieweg[5]) von zahlreichen Forschern angewandt, führt zu zwar etwas schwankenden, im allgemeinen aber übereinstimmenden Ergebnissen. Wir wandelten die Methode hier insofern ab, als wir den überschüssigen Addenden anstatt durch Abpressen durch Ab-

[1]) III. Mitteilung: Th. Lieser, Rudolf Jaks und Ernst-August Glitscher, Liebigs Ann. Chem. **548**, 212 (1941).

[2]) Vgl. z. B. Th. Lieser, Chemiker-Ztg. **67**, 197 (1943).

[3]) Schreinemakers, Z. physik. Chem. **1900**, 71.

[4]) Champetier, C. R. Acad. Sci. **192**, 1593 (1931); **196**, 930 (1933).

[5]) W. Vieweg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3880 (1907).

schleudern in einer hochtourigen (15000 U/Min.) Zentrifuge entfernten. Diese Methode gestattet eine saubere und sehr weitgehende Abtrennung der anhaftenden Komponente. Im Falle der Natronzellulose führt die Zentrifugiermethode zu etwa dem gleichen Ergebnis wie die Filtriermethode, nämlich zu dem annähernden Verhältnis $2\,C_6H_{10}O_5 : NaOH$.

Zur Bestimmung des Mol-Verhältnisses wurden ursprünglich zur Erreichung höherer Genauigkeit die Laugen nicht gemessen, sondern gewogen. Die Versuche wurden vorerst bei Zimmertemperatur (18—20°) unter Luftabschluß mit 1 g Zellulose in Form von gebleichtem und bei 103° C getrocknetem Kardenband, 3—10 ccm Lauge und 1—4 Stunden Versuchsdauer ausgeführt. Die Reaktionsmasse wurde während der Versuchsdauer mehrmals durchgeknetet. Zur Vermeidung von Luftzutritt war der zum Durchkneten benützte Glasstab in eine weiche Gummimanschette eingesetzt, die als Kappe über den Hals des Reaktionsgefäßes gezogen war. Als Bezugsgewicht der Zellulose wurde deren Endgewicht nach Trocknung bei 103° eingesetzt.

Um eine Kontrolle für fehlerfreies Arbeiten zu haben, wurde bei einigen Versuchen außer der Abfallauge auch der Rückstand zusammen mit der an den benutzten Geräten haftenden Lauge titriert. Da der Umschlag infolge der Haftfestigkeit der Lauge in der Zellulose ohne Bewegung erst nach Stunden erreicht werden konnte, wurde die Zellulose durch ein Rührwerk in lebhafte Rotation versetzt, wodurch die Titrationsdäuer auf etwa 10 Minuten abgekürzt werden konnte.

Die Summe von NaOH in Rückstand und Abfallauge mußte nun gleich sein der in der angewandten Tauchlauge enthaltenen NaOH-Menge. Dies traf aber in den meisten Fällen nicht zu; vielmehr trat meist ein Verlust an NaOH ein. Wurde aber vor der Titration mit überschüssiger Schwefelsäure aufgekocht, so trat eine zu hohe NaOH-Menge auf.

Die Hauptursache für die Fehler dürfte neben der wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen nur schwierig bestimmbaren Änderung der spezifischen Gewichte in der Aufnahme von Kohlensäure und der Oxydation der Zellulose zu suchen sein. Daher wurden die jeweiligen Laugenmengen um den aufgetretenen Fehler korrigiert und damit etwas tiefer liegende, aber regelmäßiger angeordnete Werte erhalten.

Damit sind jedoch keineswegs die Fehlermöglichkeiten der Methode erschöpft: Insbesondere bei höheren Konzentrationen verschiebt sich die Kurve durch Anwendung größerer Mengen von Tauchlauge nicht unwesentlich nach oben.

Da die erhaltenen Werte sehr wenig befriedigend waren, wurde später die ganze Versuchsreihe auf Grund der vorhergehenden Erfahrungen unter günstigeren Bedingungen wiederholt. Die Versuche wurden bei 20° im Thermostaten mit lufttrockenen Baumwoll-Linters unter Stickstoff vorgenommen, allgemein 1 Stunde mit der 10fachen Laugenmenge behandelt und die Zentrifugenbecher mit Deckel versehen. Auf das Durchkneten und auf die Wägung der Laugen wurde verzichtet. Die Titrationen wurden wesentlich genauer gestaltet durch Messung aller Lösungen bei 20° mit auf Einzug geeichten Pipetten, die nachgespült wurden. Nur die letzten Anteile wurden bei Zimmertemperatur der Mikrobürette entnommen. Für die Titrationen wurde ausschließlich doppelt destilliertes Wasser verwendet. Um Fehler durch Änderung der Laugenkonzentrationen zu vermeiden, wurde die Tauchlauge bei jedem Versuch neu titriert, und zwar unter genau gleichen Bedingungen und mit den gleichen Meßgeräten wie die Abfallauge.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte (vgl. Fig. 1) liegen wesentlich höher als die früheren, und bei Einbeziehung des Rückstandes in die Untersuchung treten keine Verluste an NaOH mehr auf. Bei Verwendung von getrockneter und darauf 2—3 Tage über Wasser aufbewahrter Zellulose dagegen wurden wieder die alten, stark streuenden und wesentlich tiefer liegenden Resultate erhalten. Demnach verursacht das Trocknen der Zellulose eine Art Passivität derselben. Dies steht auch im Einklang mit einer Notiz von Eggert[6]), wonach Trocknung über 60° bzw. vollständige Entwässerung das Eindringen der Lauge erschwert und ungleichmäßige Quellung ergibt.

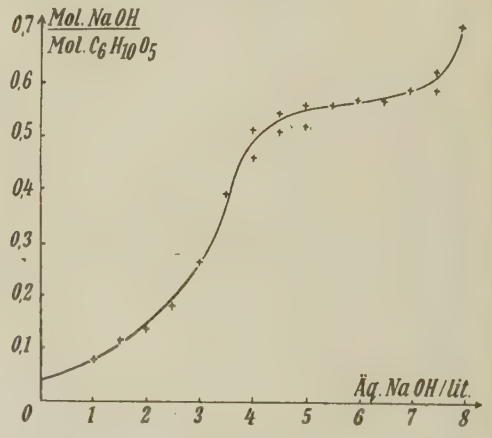


Fig. 1. Gleichgewicht Natronlauge/Zellulose nach der Differenzmethode. Reaktionsdauer 1 Stunde; Temperatur 20° C; Tauchlauge 10 ccm.

[6]) J. Eggert, Herstellung und Verarbeitung der Viskose, 2. Auflage (Berlin 1931), 40/41.

Bei Anwendung der Differenzmethode darf nicht außer acht gelassen werden, daß die Quellung der Zellulose infolge von Wasseraufnahme eine Abnahme der Gesamtflüssigkeit und damit Erhöhung der Laugenkonzentration verursacht, also zu niedrige Mol-Verhältnisse erhalten werden. Durch Anwendung großer Tauchlaugenmengen läßt sich zwar dieser Fehler beseitigen, jedoch werden dann die gefundenen Differenzen so gering, daß die kleinsten Versuchsfehler schwer ins Gewicht fallen. Dagegen wäre es vielleicht möglich, durch Versuche mit verschiedenen Laugenmengen gleicher Konzentration den Grad der Wasseraufnahme graphisch zu ermitteln, da bei Erhöhung der Laugenmenge eine entsprechende Erhöhung des Mol-Verhältnisses eintreten würde, das bei der Laugenmenge von praktisch Unendlich den richtigen Wert geben müßte. Dadurch würde zugleich der durch Konzentrationserniedrigung der Lauge infolge der NaOH-Abgabe auftretende Fehler beseitigt. Ob allerdings die Genauigkeit der Differenzmethode ausreicht, um die auftretenden Unterschiede zu bestimmen, ist fraglich. Bis zu etwa 3,5 n Natronlauge scheint die Methode gut reproduzierbare Werte zu geben.

Die Versuche mit Säuren wurden in ähnlicher Weise durchgeführt, jedoch ist bei ihnen durchweg trockene Zellulose verwendet worden. Zur besseren Durchmischung wurden die Gefäße auf einem Wälzapparat in ununterbrochener langsamer Rotation erhalten. Für Arbeiten bei 0° wurde das Gefäß in einen eisgefüllten Dewar derart eingesetzt, daß der Oberteil über den abschließenden flachen Gummistopfen herausragte.

In dieser Form auf die Ermittlung der Zusammensetzung der Knechtschen Verbindung zwischen Zellulose und starker Salpetersäure angewandt, ergab die Differenzmethode bei 14,47 molarer HNO_3 das Verhältnis $\frac{\text{Salpetersäure}}{\text{Zellulose}}$ = 0,38, bei 15,11 molarer HNO_3 das Verhältnis 0,41. Diese Befunde stimmen leidlich mit dem früher mittels einer besonderen Methode[7]) ermittelten Molverhältnis von ca. 0,5 überein.

Das Bindungsverhältnis mit Perchlorsäure war nur unter Anwendung äußerster Vorsichtsmaßnahmen zu ermitteln.

Selbst die Titrationen wurden hier unter Stickstoff ausgeführt. Trotzdem traten beträchtliche Fehler auf durch Zunahme der Gesamtsäuremenge, die wohl nur auf Oxydation der Zellulose zu organischen Säuren beruhen kann. Es konnte festgestellt werden, daß diese Zunahme in der Abfallsäure enthalten ist, daß es sich demnach um eine Oxydation der Zelluloseanteile mit niederem Polymerisationsgrad handelt. Durch die schon erwähnte Korrektion der Abfallsäure um diese Zunahme konnten übereinstimmende Werte aus Rückstand und Abfallsäure erhalten werden, die auch den früheren Befunden nahe kommen. Mit 9,11 molarer Perchlorsäure wurde ein Molverhältnis von 0,402 Mol $HClO_4$/1 $C_6H_{10}O_5$ gefunden.

Die bei der Perchlorsäure angewandte Arbeitsweise wurde nunmehr auch auf Phosphorsäure übertragen: Mit bei 103° getrockneter Zellulose und 20stündiger Einwirkung von 10- bis 11 molarer Säure bei 0° auf der Wälzmaschine gingen die Molverhältnisse mit zunehmender Sorgfalt in der Arbeitsweise von 0,09 auf 0,00 zurück. Ein Versuch, bei dem das Gefäß mit einem Rohr zur Außenluft verbunden war, ergab ein Molverhältnis von 0,14.

Bei Verwendung von gebleichten, aber nicht bei höherer Temperatur getrockneten Baumwoll-Linters wurden etwas höhere Werte erhalten (vgl. Fig. 2), die allerdings nicht ganz an die von Champetier erhaltenen heranreichen. Außerdem streuen die Werte derart, daß ihre Reproduzierbarkeit in Frage gestellt ist.

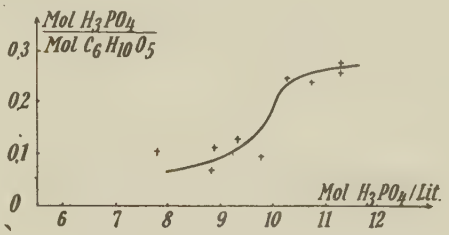


Fig. 2

Auch mit Schwefelsäure wurden bei Anwendung völlig trockener Zellulose Werte von nahezu Null gefunden. Von der Prüfung lufttrockener Zellulose wurde abgesehen.

Die Auswaschmethode.

Diese, erstmalig von Gladstone[8]) bei der Alkalizellulose benützte Methode ist insofern grundsätzlich mit Fehlerquellen behaftet, als man den Einfluß der verschiedenen Waschmittel auf die möglicherweise zahlreichen Adsorptions- und chemischen Verbindungen der Zellulose mit den Addenden kaum abschätzen kann. Man wird also je nach der Natur des Auswaschmittels zu verschiedenen Resultaten gelangen können, die auf die Existenz mehr oder weniger genau definierter Verbindungen schließen lassen. In einigen Fällen, z. B. beim Auswaschen der Alkalizellulose mit Äthanol, wo man zum gleichen Resultat wie bei der Differenzmethode kommt,

[7]) Th. Lieser und Franz Fichtner, Liebigs Ann. Chem. **548**, 196 (1941).

[8]) Gladstone, J. prakt. Chem. **56**, 247 (1852).

wird man plausible Schlußfolgerungen für die Zusammensetzung der Zelluloseverbindungen ziehen können. Daß man hier indessen größte Vorsicht walten lassen muß, lehren die Versuchsergebnisse über die Auswaschung der Phosphorsäure und Perchlorsäure mit verschiedenen Medien:

Das Reaktionsgemisch wurde in der Zentrifuge mit Siebeinsatz möglichst weitgehend von der überschüssigen Lösung befreit, dann mit dem betreffenden Auswaschmittel mehrfach behandelt und die einzelnen Extrakte unter Anwendung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen titriert. Der NaOH-Verbrauch für das nach jeder Auswaschung vorliegende Gesamtsystem wurde dann als Summe des Verbrauchs aller folgenden Extrakte einschließlich des Rückstandes erhalten, und daraus das jeweilige Molverhältnis berechnet. Auf graphischem Wege konnte dann das Molverhältnis für vollständige Auswaschung ermittelt werden. Auf diese Weise wurden etwa 20 verschiedene Lösungsmittel geprüft, naturgemäß nur solche, die mit der betreffenden Säure mischbar sind. Tabelle I erläutert beispielsweise die Auswaschung von Phosphorsäure mit Propyläther und in Fig. 3 sind die Extraktionskurven einiger anderer Lösungsmittel für Phosphorsäure von 11,6 Mol/Liter dargestellt.

Tabelle I.

Auswaschung von Phosphorsäure, 11,6 Mol/Liter aus Zellulose, mit Propyläther.

Einwaage: 0,2496 g. Temperatur: 20° C.
Einwirkungsdauer: 17 Stunden.
Extraktion mit je 2,5 ccm Propyläther.

Extraktion Nr.	a ccm NaOH n/10 je Extrakt.	b ccm NaOH für jeweiliges Gesamtsyst.	c Mol H_3PO_4/ Mol Zellulose ber. aus b
1.	4,20	50,45	1,637
2.	3,44	46,25	1,501
3.	2,00	42,81	1,389
4.	0,22	40,81	1,324
5.	0,62	40,59	1,318
6.	0,21	39,97	1,297
7.	0,28	39,76	1,291
8.	0,12	39,48	1,281
9.	0,18	39,36	1,278
10.	0,12	39,18	1,271
11.	0,14	39,06	1,268
12.	0,04	38,92	1,263
13.	0,04	38,88	1,262
14.	0,08	38,84	1,261
15.	0,06	38,76	1,258
Rückstand	38,70	—	1,256

Fig. 4 bringt die Extraktion von Perchlorsäure 9,22 n mit Äthyläther und vergleichende Extraktionen von Phosphorsäure und Perchlorsäure verschiedener Konzentrationen mit Propyläther.

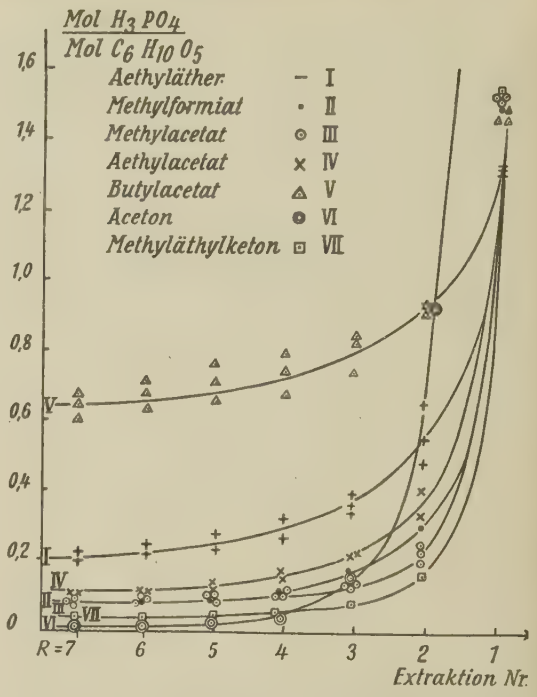


Fig. 3. Extraktionsversuche an Zellulose-Phosphorsäure 11,6 Mol/Liter mit verschiedenen Lösungsmitteln. Einwirkungsdauer der Phosphorsäure: 3, 15 und 24 Stunden.

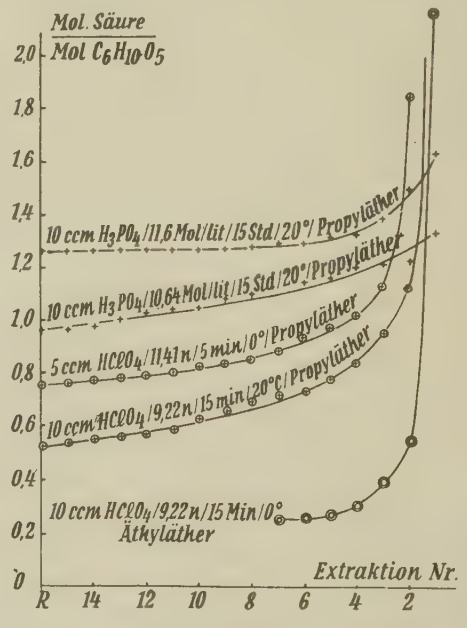


Fig. 4. Extraktion von Phosphorsäure und Perchlorsäure verschiedener Konzentration mit Propyläther und von Perchlorsäure 9,22 n mit Äthyläther.

In Tabelle II sind die in die vorliegenden Untersuchungen einbezogenen Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle II.

Azeton	Essigsaures Amyl
Azetessigester	Essigsaures Äthyl
Äthylglykolazetat	Essigsaures Butyl
Ameisensaures Äthyl	Essigsaures Methyl
Ameisensaures Methyl	Di-Äthyläther
n-Butyläther	Dioxan
Zyklopentanol	Methyläthylketon
Zyklopentanon	Methylenglykoldiäthyläther
Zyklo-n-hexanol	n-Propyläther

Mit Salpetersäure tritt, besonders in Gegenwart von Zellulose, bei den meisten Extraktionsmitteln stürmische Reaktion unter Bildung von Stickoxyden ein. Die Methode dürfte daher bei Salpetersäure versagen.

Bei einem Teil der Lösungsmittel scheinen die Kurven einen recht günstigen Verlauf zu nehmen, und aus Fig. 3 geht auch hervor, daß sie befriedigend reproduzierbar sind, da die zusammengehörigen Punkte der Parallelversuche dicht beieinander liegen; jedoch liegen die waagerechten Äste meist sehr tief, bzw. in einigen Fällen viel zu hoch. Das letztere ist insofern merkwürdig, als es sich ja nur um die Extraktion von 0,1—0,2 g Säure handelt, und nur mit dieser mischbare Lösungsmittel verwandt worden sind.

Zur Klärung dieser eigenartigen Verhältnisse wurde eine 11,6 molare Phosphorsäure mehrfach mit der $2^1/_2$fachen Menge Propyläther extrahiert. Nach 14maligem Auswaschen war die Säure noch 7,2 molar und nahm praktisch nicht mehr ab. Das bedeutet, daß von einer gewissen Verdünnung an eine Extraktion nicht mehr möglich ist; mit anderen Worten: Ein Lösungsmittel ist nur dann zur Extraktion geeignet, wenn es auch aus verdünnter Säure die Säurekomponente und natürlich auch das Wasser extrahieren kann. Die Mischbarkeit allein ist kein ausreichendes Kriterium.

Leider war es nicht möglich, Lösungsmittel zu finden, die diesen Bedingungen entsprechen.

Die Schreinemakerssche Restmethode.

Es wurde erstmalig von Champetier versucht, die bei der Untersuchung ternärer Systeme zur Ermittlung der Zusammensetzung von Bodenkörpern so wichtige Restmethode von Schreinemakers[9]) auch zur Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen der Zellulose mit Alkalien und Säuren heranzuziehen, ein Gedanke, der insofern naheliegt, als in beiden Fällen dieselbe Schwierigkeit besteht. Denn hier wie dort handelt es sich darum, die Zusammensetzung eines Stoffes zu bestimmen, der in wässeriger Lösung entsteht bzw. besteht, jedoch zur Durchführung seiner Analyse nicht mit Wasser ausgewaschen werden kann, weil es darin — wie bei anorganischen Salzen — entweder zu leicht löslich ist, oder weil — wie bei der Zellulose — die entsprechenden Verbindungen durch Waschen eine Veränderung erleiden würden.

Die Schreinemakers-Methode wurde zur Ermittlung der Zusammensetzung von Zelluloseverbindungen von Champetier angewandt, und zwar der Verbindung mit Natronlauge[10]) und Phosphorsäure[11]).

Die Versuche mit Natronlauge wurden bis zu einer Konzentration von 8 Mol/Liter durchgeführt. Die erhaltene Kurve lag etwas höher als

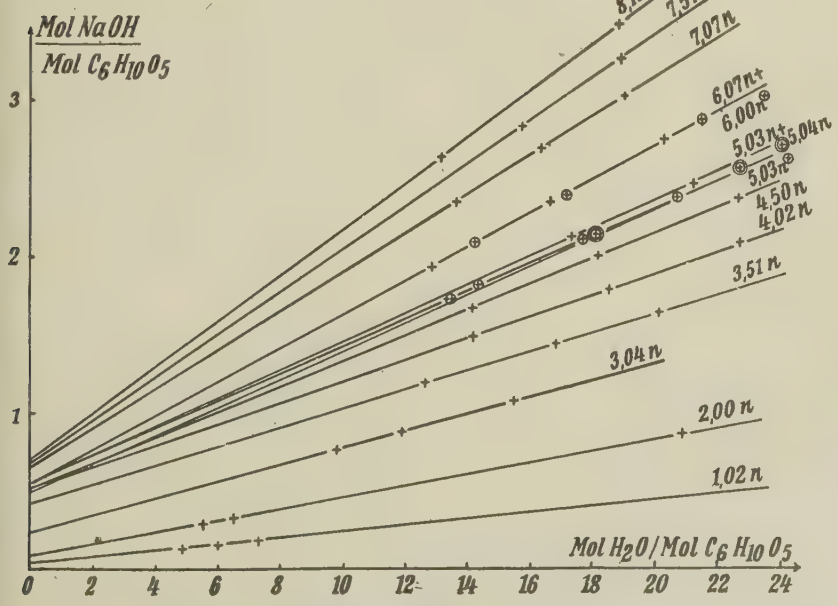


Fig. 5. Gleichgewicht Natronlauge/Zellulose nach Schreinemakers' Methode.

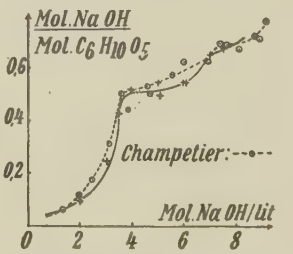


Fig. 6
Graphische Darstellung der Mol-Verhältnisse nach Figur 5 und Vergleich mit den Befunden von Champetier.

[9]) Schreinemakers, Z. physik. Chem. **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906); W. D. Bancroft, J. physic. Chem. **6**, 178, 287 (1907); vgl. auch K. Jellinek, Lehrbuch physikalische Chemie, Band 4 (Stuttgart 1933), 807.

[10]) C. R. Acad. Sci. **192**, 1593 (1931).

[11]) C. R. Acad. Sci. **196**, 930 (1933).

die nach der Differenzmethode und stimmte weitgehend mit der von Champetier[10]) überein (vgl. Fig. 5 und 6). Es konnte im Verlauf weiterer hier nicht aufgeführter Versuche festgestellt werden, daß die Werte bis zum ersten Knickpunkt sehr gut reproduzierbar sind, daß dagegen oberhalb desselben starke Streuung ohne erkennbare Ursache eintritt. Diese Streuung ist auch bei den mit eingezeichneten Punkten von Champetier erkennbar.

Wie bei der Differenzmethode werden auch hier nur brauchbare Werte erhalten, wenn lufttrockene Zellulose verwendet wird. Bei Anwendung getrockneter Zellulose liegen die Werte bedeutend niedriger und streuen derart, daß die Aufstellung eines Kurvenzuges nicht mehr möglich ist.

Dasselbe gilt für Phosphorsäure. Hier erreichten wir statt 0,33 Mol H_3PO_4 Mol $C_6H_{10}O_5$, wie Champetier[11]) für 10,5 molare Säure fand, höchstens 0,2 Mol. Knickpunkte waren nicht zu erkennen, vielmehr stiegen die Kurven kontinuierlich an, soweit die Streuung Schlüsse zu ziehen erlaubt. Mit luftfeuchter Zellulose unter Luftabschluß wurden auch kaum höhere Werte erreicht; nur bei ausreichendem Luftzutritt lagen sie höher. Bei Phosphorsäure scheint demnach die Luft einen maßgebenden Einfluß auf das Molverhältnis auszuüben.

Auffällig ist bei Phosphorsäure im Gegensatz zu Natronlauge, wo die Bezugslinien völlig geradlinig verliefen, daß die Punkte meist nicht auf einer Geraden liegen, sondern die unteren Punkte etwas nach oben verlagert sind (Fig. 7). Das bedeutet, daß die abgeschleuderte Phosphorsäure mit zunehmender Entfernung wasserärmer wird bzw. daß das Molverhältnis höher liegt, wenn besonders stark abgeschleudert wird. Dies ist ohne weiteres aus Fig. 8 erkennbar, wo einmal die am wenigsten abgeschleuderten, dann die mittleren und schließlich die am stärksten abgeschleuderten Werte zugrunde gelegt worden sind. Die letzeren liegen bereits bedeutend höher als bei Champetier.

Abgesehen von diesen Mängeln ist auch die Streuung derart hoch, daß die Methode für Phosphorsäure ungeeignet ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Ermittlung der Molverhältnisse, in denen Zellulose konzentrierte Säuren und Laugen zu addieren vermag, stößt bei allen untersuchten Methoden auf Schwierigkeiten. Es hängt vom Einzelfall ab, welches Verfahren anwendbar ist.

Die Auswaschmethode ist anscheinend am zuverlässigsten, kann aber nur selten angewandt werden, nämlich nur dann, wenn ein Auswaschmittel gefunden wird, das aus jeder beliebigen Konzentration sowohl das Wasser wie auch die gelöste Komponente extrahiert, ohne die Zellulose-Additionsverbindung wesentlich anzugreifen. Diese Voraussetzungen treffen jedoch nur äußerst selten zu.

Die Differenzmethode ist der von Schreinemakers etwa gleichwertig, jedoch hat die Schreinemakerssche den Vorteil, daß größere Mengen Flüssigkeit angewandt werden können, wodurch der durch die Quellung bedingte Fehler herabgemindert wird. Allerdings erfordert die Schreinemakers-Methode einen wesentlich höheren Arbeitsaufwand.

Was nun die hier erhaltenen praktischen Ergebnisse angeht, so sind sie wenig befriedigend. Einmal weil die verschiedenen Methoden nur

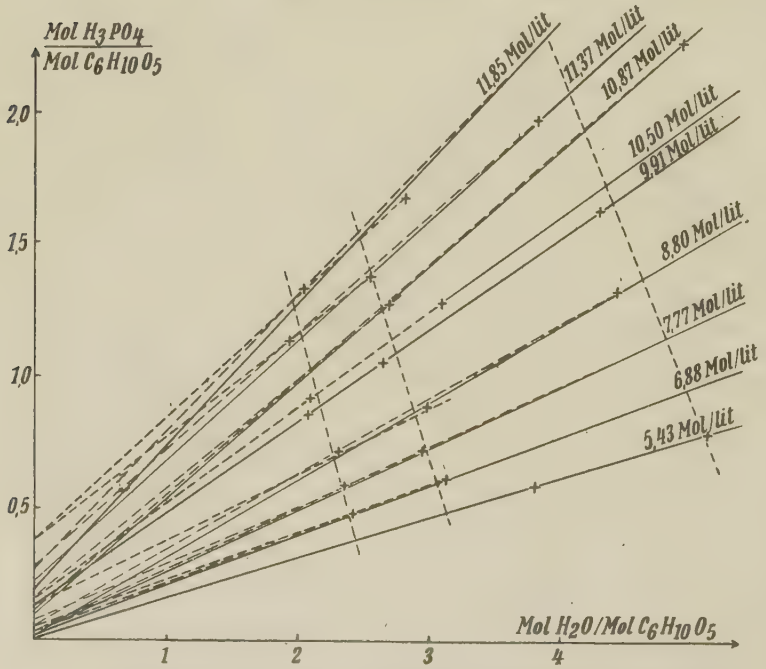


Fig. 7. Gleichgewicht Phosphorsäure/Zellulose n. d. Methode von Schreinemakers.

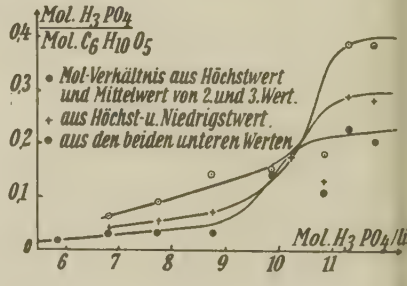


Fig. 8
Gleichgewicht Phosphorsäure/Zellulose nach der Methode Schreinemakers.

selten zu übereinstimmenden Werten führen, und dann, weil die Streuung der Werte erheblich ist. Das Ziel der Untersuchung, die genaue Ermittlung der Verhältnisse, in denen Zellulose die starken Säuren zu addieren vermag, konnte nicht erreicht werden. Das gilt besonders von dem Bindungsverhältnis Zellulose—Phosphorsäure. Gerade dieses von Champetier bestimmte Verhältnis fügte sich nicht gut der früher[12]) ausgesprochenen These, daß die starken Säuren sich nach steigendem Molvolumen geordnet an Zellulose zu addieren vermögen[13]). In der vorliegenden Untersuchung konnten nach der Schreinemakers-Methode eindeutige Ergebnisse nicht erhalten werden, während allerdings nach der Differenzmethode ein einigermaßen mit der ausgesprochenen Theorie übereinstimmendes Resultat gefunden wurde.

[12]) Zum Beispiel Chemiker-Ztg. **67**, 197 (1943.)

[13]) In der Abhandlung von Th. Lieser und Franz Fichtner, Liebigs Ann. Chem. **548**, 201 (1941), sind die Molvolumina von $HClO_4$ und H_3PO_4 irrtümlich vertauscht, worauf mich Herr Th. Ploetz, Heidelberg, freundlicherweise aufmerksam machte.

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Werk Zehlendorf.

Beitrag zur Chemie der Zellulose.

Von A. Marschall und H. Stauch (Berlin-Zehlendorf).

(Eingegangen am 22. Juni 1944)

Wenn in den letzten Jahren durch die intensive Bearbeitung des Gebietes der Zellulosechemie unsere Kenntnis hierüber erheblich verbreitert werden konnte, so gibt es doch eine große Anzahl von Fragen, die noch ungeklärt sind. Um den allgemeinen Überblick zu fördern, ist es daher wichtig, alle experimentellen Unterlagen darzulegen. Hierbei können alle Beobachtungen wertvoll sein. In diesem Sinne sollen nachstehend eine Reihe von experimentellen Ergebnissen mitgeteilt werden, wobei bewußt auf theoretische Folgerungen verzichtet werden soll, da dies verfrüht erscheint.

In früheren Arbeiten[1]) konnte gezeigt werden, daß das Lösungsmittelgemisch 85proz. Ameisensäure und Zinkchlorid (80:20) — in der Folge abgekürzt Am-Zn genannt — spezifische Reaktionen auf die Zellulose ausübt. — Hydratzellulosefasern werden darin ziemlich schnell gelöst, während native Fasern im allgemeinen keine oder nur geringe Auflösung zeigen.

Baut man auf chemischem Wege die native Zellulose soweit ab, daß Polymerisationsgrade in Größenordnung der künstlichen Zellulosefasern erhalten werden, und bleibt dabei im wesentlichen die Faserstruktur erhalten, so verändert sich die Löslichkeit im Am-Zn kaum; die Löslichkeit in Lauge, in Kalziumrhodanid, Natriumzinkat steigt jedoch recht erheblich an[2, 3]).

In essigsaurer Lösung kann der Abbau der Zellulose in Gegenwart von Mineralsäuren so durchgeführt werden, daß die Struktur der nativen Faser schon erheblich angegriffen ist und die Am-Zn-Reaktion höhere Werte ergibt. Durch mechanischen Abbau gelingt es nun, die Struktur nativer Fasern stark zu zerstören, wobei der Polymerisationsgrad (D.P. bestimmt nach der Nitratmethode) noch gar nicht einmal den Wert von Hydratzellulosefasern zu erreichen braucht. Die Löslichkeit derartig abgebauter Zellulosen beträgt dann 100 Proz. in Am-Zn.

Tabelle I. Löslichkeitseigenschaften von Linters nach verschiedenen Verfahren abgebaut zu etwa gleichen Polymerisationsgraden.

	Zellulose	D. P.	Löslichkeit in NaOH (10proz.) Proz.	Löslichkeit in Am-Zn*) Proz.
a)	unbehandelte Faser	958	1,4	+ 3,7
	abgebaut mit 2 n H_2SO_4	ca. 350	6,6	3,9
	abgebaut mit 2 n $HClO_4$	ca. 350	7,4	5,8
	abgebaut mit 2 n HCl	ca. 350	16,3	11,3
b)	abgebaut mit $CH_3COOH + H_2SO_4$	ca. 350	28,0	20,7
	abgebaut mit $CH_3COOH + HClO_4$	ca. 350	14,6	4,2
c)	abgebaut durch Schwingmahlung	ca. 350	ca. 50,0	100

*) Am-Zn = Abkürzung für Ameisensäure/(85proz.)-Zinkchlorid-Lösung (80:20).

[1]) A. Marschall, Jentgens Kunstseide u. Zellwolle **22**, 215 (1940).

[2]) A. Marschall, Beih. Chem. **47**, 93 (1942).

[3]) A. Marschall und H. Stauch, J. makromol. Chem. **1**, 55 (1943).

In der Tabelle I sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, die das Ergebnis einer großen Anzahl von Versuchen sind.

Auf Grund vorliegender Ergebnisse ist es naheliegend, die Frage zu bearbeiten, welche Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit von Zellulose und erkennbarer Struktur bestehen. Man weiß allgemein, daß viele Reaktionen mit nativen Zellulosen erst dann einwandfrei durchgeführt werden können, wenn diese durch geeignete Vorbehandlung in einen „reaktionsfähigen Zustand" überführt wurden. Für diese umschriebenen Begriffe fehlt bis heute eine physikalische, chemische oder kolloidchemische Definition. Sie wird erst durch systematische Studien möglich sein.

Es sind durch Heß[4, 5]) eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden, die zeigen, daß die Zerstörung der Struktur der nativen Zellulose eine wesentliche Verbesserung der Reaktionsfähigkeit bringt.

Einige unserer Ergebnisse sprechen dagegen. Diese gegenteiligen Ergebnisse weisen aber darauf hin, daß unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht der gleiche Effekt erzielt zu werden braucht. Denn gerade die Gegenüberstellung derartiger Resultate kann Hinweise geben, welche Faktoren zu beachten sind.

In nachstehenden Versuchen wurden in der Schwingmühle trocken feinst gemahlene Zellulosen untersucht auf:

1. Löslichkeit in 10 gew.-proz. NaOH und Am-Zn; Quellung in Wasser, in Lauge und in Säure;
2. Azetylierbarkeit,
3. Formylierung in Ameisensäure mit Katalysator.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Zum Einsatz kamen drei verschiedene native Zellulosen, Linters gebleicht, Edelzellstoff (Feldmühle, Heliolint) und ein normaler Kunstseidenzellstoff (88 Proz. Alpha-Zellulose).

Tabelle II.

Vergleichende Untersuchungen der Reaktionsfähigkeit nativer und schwinggemahlener Zellulosen.

Zellulose	D. P.	Alk. Lösl. (10proz.) NaOH Proz.	Lösl. Am-Zn Proz.	Quellung Proz. H_2O	Quellung Proz. NaOH (10proz.)	Quellung Proz. CH_3COOH	Azetylierung Reaktionsdauer Min.	Azetylierung Durchsichtigkeit mm
Linters								
normal	736	4,0	1,79	40	121	23	60	220
16 Stdn. gemahlen.	700	4,98	12,70	41	128	17	60	53
32 Stdn. gemahlen.	200	—*)	100	—**)	—**)	—**)	—†)	—†)
Feldmühle								
normal	890	6,36	+1,53	49	190	28	10	80
16 Stdn. gemahlen.	773	7,30	3,39	45	184	30	10	44
32 Stdn. gemahlen.	495	—*)	100	—**)	—**)	—**)	—†)	—†)
Kunstseidenzellstoff								
normal	850	13,4	4,37	43	196	37	15	160
16 Stdn. gemahlen.	745	14,8	9,35	47	194	35	15	39
32 Stdn. gemahlen.	389	—*)	100	—**)	—**)	—**)	—†)	—†)

*) und **) Die Lösichkeitsbestimmung in 10proz. NaOH sowie die Quellung konnten bei diesem Material nach den üblichen Methoden nicht ermittelt werden (FChem 3 und FChem 1).

†) Eine Azetylierung konnte nicht erreicht werden, man erhält nur eine Aufschlämmung der feingemahlenen Zellulose im Azetyliergemisch.

Betrachtet man die Löslichkeitsdaten, so zeigt nach 16stündiger Mahldauer bei nur geringer Veränderung des Polymerisationsgrades die Löslichkeit in 10proz. Natronlauge kaum eine Zunahme, während der lösliche Anteil in Am-Zn erheblich höher liegt. Nach 32stündiger Mahldauer erreicht die Am-Zn-Löslichkeit 100 Proz. In Lauge erhält man eine äußerst stark gequollene Masse, die sich auf der üblichen Glasfilternutsche nicht auswaschen läßt, jedoch wird auf keinen Fall 100 Proz. Löslichkeit erreicht.

Die Quellwerte zeigen keine besonders charakteristische Veränderung. In einer später zu beschreibenden Versuchsreihe werden wir ein vollkommen anderes Verhalten beobachten können. Die Quellwerte lassen sich bei dem feinen staubartigen Material nach der üblichen Methode nicht ermitteln.

Ganz besonders beeinflußt erscheint die Reaktionsfähigkeit bei der homogenen Azetylierung. Es konnte eindeutig bewiesen werden, daß für die homogene Azetylierung die Schwingmahlung keine Verbesserung der Reaktionsfähigkeit ergibt. Stark abgebautes Material

[4]) Heß, Jung und Heumann, Naturwiss. **27**, 770 (1939).

[5]) K. Heß, E. Steurer und H. Fromm, Kolloid-Z. **98**, 148 (1942) u. a. Arbeiten.

nach 32stündiger Kugelmühlenmahlung ließ sich überhaupt nicht azetylieren. Auch durch Naßmahlung und Verdrängung des Wassers durch Essigsäure konnte keine Verbesserung der Azetylierbarkeit erreicht werden.

Die Azetylierungsreaktion wurde an Hand einer Durchsichtigkeitsprüfung der Veresterungslösung ermittelt. Je durchsichtiger und klarer die Azetylierungslösung ist, um so besser ist der Veresterungseffekt.

Formyliert man schwinggemahlene Zellulosen in Am-Zn, z. B. zu Lösungen mit etwa 8 Proz. Zellulose, so lösen sich die 16 Stunden gemahlenen Zellulosen in etwa 16 Stunden auf. Man erhält hier gute Lösungen, die aber stets trübe sind. Die Ausgangszellulosen ergeben hingegen nach erheblich längerer Lösezeit (ca. 24 Stunden) vollkommen klare durchsichtige Lösungen (siehe Fig. 1 und 2). Es hat somit den Anschein, als ob kolloidchemisch gesehen zwei verschiedenartige Lösungen vorliegen. Die Lösungen gemahlener Zellulosen in Am-Zn stellen kolloide Trüben dar, ein Gemisch suspendierter und echt gelöster Zellulose. Die nativen Zellulosen hingegen sind echte kolloide Lösungen. Wir stehen somit vor einer Reihe ungeklärter Fragen.

Bei den weiteren Arbeiten mit dem Lösungsmittel Am-Zn konnten wir beobachten, daß die nativen Zellulosen darin unter Variation der Salzkonzentration spezifische Quellungserscheinungen ergeben, über die später vielleicht einmal gesondert berichtet werden kann. Diese Erscheinung legte die Vermutung nahe, daß native Zellulosen, diesem Quellungsprozeß unterworfen, sich in ihrer Reaktionsfähigkeit verändert erweisen werden, worüber im 2. Teil dieser Arbeit berichtet werden soll.

Behandelt man verschiedene Zellulosen mit dem Lösungsmittelgemisch Am-Zn einige Zeit bei erhöhter Temperatur, wäscht aus und trocknet das Material bei 100°, so wird dieses in seinen Eigenschaften, ohne formyliert zu werden[6]), wesentlich verändert.

Dies zeigte sich in auffallendem Maße durch

Tabelle III. Chemische Veränderungen von Zellulosen nach Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid 80:20 3 Stunden bei 30°, Flottenverhältnis 1:40.

	Zellulose	Behandlung mit	D. P.	Alkali-Lösl.keit (10proz.) NaOH Proz.	Quellung Proz.		
					H_2O	NaOH (10proz.)	CH_3COOH
1.	Zellstoff Borregaard						
a	88 Proz. α-Zellulose	H_2O	892	14,1	46	193	37
b	88 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	850	13,8	54	189	51
c	88 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	823	11,1	54	176	53
2.	Zellstoff Enquist						
a	88 Proz. α-Zellulose	H_2O	1038	15,2	48	192	35
b	88 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	1020	15,5	52	165	50
c	88 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	955	11,4	48	154	54
3.	Zellstoff Domsjö						
a	88 Proz. α-Zellulose	H_2O	1000	11,1	44	205	37
b	88 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	963	13,0	51	182	51
c	88 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	962	9,9	51	155	54
4.	Zellstoff Feldmühle						
a	96 Proz. α-Zellulose	H_2O	1087	6,6	43	200	32
b	96 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	905	7,4	46	193	41
c	96 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	830	6,3	52	184	49
5.	Zellstoff Alphalint						
a	95 Proz. α-Zellulose	H_2O	982	1,9	43	198	32
b	95 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	945	5,6	44	189	52
c	95 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	858	10,9	46	154	53
6.	Linters „H"						
a	99 Proz. α-Zellulose	H_2O	827	5,5	41	128	26
b	99 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	782	4,6	40	121	33
c	99 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	682	4,4	42	117	39
7.	Linters „K"						
a	99,5 Proz. α-Zellulose	H_2O	1480	1,2	34	110	25
b	99,5 Proz. α-Zellulose	HCOOH (85proz.)	1040	2,8	35	92	32
c	99,5 Proz. α-Zellulose	Am-Zn	857	5,8	36	90	41

[6]) Wird die Behandlungszeit wesentlich verlängert, so tritt besonders bei sehr reiner Zellulose (siehe z. B. Tabelle I) auch Formylierung auf. Hierüber soll später vielleicht einmal eine Mitteilung erfolgen.

eine charakteristische Änderung der Quellungsdaten, die in 10 gew.-proz. Natronlauge, Wasser und Essigsäure ermittelt wurden. Sowohl Wasser- wie Eisessigquellung werden erhöht, während die Laugenquellung herabgesetzt wird.

In gleicher Weise wurden dieselben Zellulosen mit Ameisensäure (85proz.) ohne Zinkchloridzusatz behandelt. Wie später gezeigt wird, gibt diese Art der Behandlung nicht den gleichen Effekt wie er durch Zusatz von Zinkchlorid zur Ameisensäure erhalten wird.

In Tabelle III folgt eine Zusammenstellung der veränderten Zelluloseeigenschaften, welche sich nach Behandlung mit den vorgenannten Lösungsmitteln ergeben.

Die Vergleichsprobe wurde unter den gleichen Bedingungen mit Wasser behandelt, ausgewaschen und getrocknet, um irgendwelche sekundären Reaktionserscheinungen wie Verhornungen usw. auszuschalten.

Durch die Behandlung fällt der Polymerisationsgrad durchschnittlich um 10—15 Proz. Bei Linters ist der Abfall erheblich höher. Die Alkalilöslichkeiten nehmen bei den nicht veredelten Zellstoffen bei Behandlung mit Am-Zn etwa um 3 Proz. ab, was mit einer Herauslösung der Hemizellulosen und Pentosane im Zusammenhang steht. Auffallend ist die bei Linters „K" eintretende Zunahme der Alkalilöslichkeit, die jedoch durch den bei der Behandlung erfolgten Abbau bedingt ist. Die Ausbeute betrug ca. 98 Proz.

Wie schon kurz besprochen, nimmt die Wasserquellung nach erfolgter Am-Zn-Behandlung zu. Die Quellung in Eisessig steigt sogar um ca. 50 Proz. Die Abnahme der Alkaliquellung hingegen dürfte mit der Entfernung niedermolekularer Anteile allein nicht zu erklären sein. Schon die Behandlung mit 85proz. Ameisensäure bedingt eine erhebliche Quellungsabnahme, obwohl die alkalischen Anteile kaum verringert sind, in einigen Fällen (2b, 3b, 4b, 5b und 7b) sogar eine Zunahme erfahren haben.

Quellungsmessungen nach Behandlung der Zellulosen in Ameisensäure (85proz.) ohne Zinkchloridzusatz zeigen, daß hierdurch gleichartige Veränderungen hervorgerufen wurden, wie bei Behandlung mit Am-Zn. Wie später jedoch nachgewiesen werden soll, ergibt die Behandlung mit Ameisensäure allein nicht den gleichen Effekt in bezug auf die Erhöhung der Reaktionseigenschaften der Zellulosen bei der Xanthogenierung und bei der Azetylierung.

Wie bereits erwähnt, nimmt bei Behandlung nichtveredelter Zellstoffe mit Am-Zn die Alkalilöslichkeit etwa um 3 Proz. ab. Bei dem normalen Kunstseidenzellstoff erhöht sich hierdurch der Alphazellulosegehalt von 88 auf 91 Proz. Bis heute ist es nicht gelungen, auf direktem Wege aus normalem Kunstseidenzellstoff einwandfreie Zelluloseazetate herzustellen, da die Begleitsubstanzen eine vollständige Veresterung verhindern. Man geht daher stets von sogenannten veredelten Zellstoffen aus, deren Alphagehalt durch einen alkalischen Veredlungsprozeß auf über 90 Proz., im allgemeinen auf 96—98 Proz. erhöht wurde.

Es war nun zu erwarten, daß sich die günstige Veränderung der Quellungseigenschaften von Zellulosen nach Behandlung mit Am-Zn zusammen mit der Erhöhung des Alphazellulosegehaltes auf spezielle Zellulosereaktionen — wie Xanthogenierung und Azetylierung — im günstigen Sinne auswirken dürfte.

Um diese chemisch veränderten Zellulosen auf ihre Reaktionsfähigkeit hin zu prüfen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Verschiedene Zellstoffe wurden

a) der Xanthogenierung (Jaymesche Methode),
b) der Azetylierung

unterzogen.

a) Xanthogenierung von Zellulosen nach Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid.

Wir haben die Xanthogenierbarkeit von Zellulosen vor und nach Einwirkung von Am-Zn nach der Jaymeschen[7]) Arbeitsmethode in 2 Versuchsreihen mit verschiedenen Schwefelkohlenstoffzugaben geprüft. Die Methode wurde insofern etwas abgeändert, als die von Jayme angegebene Schwefelkohlenstoffmenge von 1,8 ccm je 5 g Zellulose auf 1 bzw. 0,6 ccm reduziert wurde, um die unterschiedlichen Reaktionsmerkmale der einzelnen Zellulosen noch klarer herauszustellen.

Wir haben nicht nur den Faserrückstand bestimmt, sondern auch Viskositäts- sowie Durchsichtigkeitsmessungen durchgeführt. Die Daten sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Wie die Versuchsreihen zeigen, ergibt sich kein vollkommen einheitliches Bild bei Vergleich der gefundenen Werte unbehandelter und behandelter Zellulosen. Eindeutig kann jedoch festgestellt werden, daß die 4 ersten angeführten Zellstoffsorten, und zwar gerade diejenigen mit verhältnismäßig hohem Hemigehalt des Ausgangsmaterials, nach der Am-Zn-Behandlung eine weitaus bessere Reaktionsfähigkeit bei der Xanthogenierung besitzen. Der Edelzellstoff Alphalint hingegen, dessen Ausgangsmaterial einen niedrigen Hemigehalt aufweist, zeigt vor

[7]) G. Jayme, Zellwolle, Kunstseide, Seide 48, 47 (1943).

Tabelle IV. Xanthogenierung verschiedener Zellulosen nach 3stündiger Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid (80:20) bei 30°.

	Zellulose	Zugabe von 1,0 ccm CS_2			Zugabe von 0,6 ccm CS_2		
		Viskosität Sekunden	Durchsichtigkeit mm	Faserrückstand Proz.	Viskosität Sekunden	Durchsichtigkeit mm	Faserrückstand Proz.
1. a	Zellstoff Borregaard unbehandelt	121,5	75	0,76	165,9	33	20,25
b	Zellstoff Borregaard behandelt	74,3	171	0,41	131,7	68	2,59
2. a	Zellstoff Enquist unbehandelt	97,5	95	0,40	87,9	36	5,92
b	Zellstoff Enquist behandelt	42,5	230	0,00	171,9	78	2,08
3. a	Zellstoff Domsjö unbehandelt	155,8	160	0,24	349,2	46	8,23
b	Zellstoff Domsjö behandelt	38,5	230	0,00	88,5	45	5,88
4. a	Zellstoff Feldmühle unbehandelt	307,1	59	2,03	615,5	40	18,65
b	Zellstoff Feldmühle behandelt	35,5	230	0,17	121,8	65	3,89
5. a	Zellstoff Alphalint unbehandelt	570,0	31	2,98	166,8	24	15,15
b	Zellstoff Alphalint behandelt	44,2	61	2,09	73,6	30	14,69
6. a	Linters „H“ unbehandelt	316,5	65	3,79	432,5	29	8,35
b	Linters „H“ behandelt	56,3	61	5,11	125,8	43	20,05
7. a	Linters „K“ unbehandelt	—	43	19,49	—	25	77,50
b	Linters „K“ behandelt	86,5	88	2,26	239,5	37	15,95

und nach der Am-Zn-Behandlung nahezu gleiche Werte in bezug auf den Faserrückstand und die Durchsichtigkeit.

Zu erwähnen ist noch die auffallend geringere Viskosität der Xanthogenierungslösung behandelter Zellulosen, obwohl die Polymerisationsgrade vor und nach Am-Zn-Behandlung (siehe Tabelle III) keine großen Unterschiede aufweisen.

Die beiden Linterssorten, die keine Hemizellulose enthalten, zeigen nach Am-Zn-Behandlung verschiedene Reaktionseigenschaften bei der Xanthogenierung, Linters „K“, dessen Ausgangsmaterial sich bei der Xanthogenierung besonders reaktionsträge verhält, ergibt nach Behandlung günstigere Werte, Linters „H“ hingegen erweist sich als weniger reaktionsfähig.

Durch Am-Zn müssen demnach verschiedene Eigenschaften der behandelten Zellulosen verändert werden, welche sich teils überdecken oder auch entgegengesetzte Auswirkungen bei Umsetzungsreaktionen, wie z. B. der Xanthogenierung, haben können. Es ist anzunehmen, daß je nach der Art der behandelten Zellulose eine dieser veränderten Eigenschaften vorherrschend sein kann und wie im Falle der Linters „H“ eine schlechtere Xanthogenierbarkeit verursacht.

Interessant ist, daß trotz dieser speziellen sauren Veredlung die normalen Kunstseidenzellstoffe niedrigere Faserrückstände ergeben als der angeführte Edelzellstoff Alphalint. Ein Beweis, daß der Veredlungs- bzw. Reinigungsprozeß mit Am-Zn spezifisch anders verläuft als das in der Technik ausgeführte alkalische Veredlungsverfahren. Die Behandlung von Zellstoffen mit Am-Zn führt demnach zu Zellulosen, deren Reaktionsfähigkeit für die Xanthogenierung stark erhöht ist, obwohl ihre Quellfähigkeit in Lauge herabgesetzt wurde. Zu prüfen ist noch, ob nicht minimalste Formylierung einen recht erheblichen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit ausüben könnte.

b) Azetylierung von Zellulosen nach Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid.

Die Verminderung der Laugenquellung von behandelten Zellulosen ließ auf eine Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit in alkalischen Medien schließen. Die vorgenannten Versuche zeigten das Gegenteil.

Es war interessant, die Ergebnisse auch bei der Veresterungsreaktion zu studieren.

Die mit Am-Zn behandelten Zellulosen wurden unter gleichen Bedingungen der Veresterung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator unterworfen. In die Versuchsreihe wurden die mit 85proz. Ameisensäure ohne Zusatz behandelten Zellulosen, sowie das mit Wasser behandelte Material miteinbezogen.

Die Qualität der Veresterungslösung wurde, wie bereits anfangs erwähnt, an Hand einer Durchsichtigkeitsprüfung ermittelt. Auch bei der Jayme schen Methode besteht ein Zusammenhang zwischen Faserrückstand und Durchsichtigkeitsprüfung, so daß mindestens innerhalb einer Zellstoffversuchsreihe diese Messung durchgeführt werden kann, wodurch man einen schnellen Überblick und gleichzeitig eine Kontrolle zur Faserrückstandsbestimmung erhält.

Gleichzeitig wurde von den Zellulosetriazetaten auch die spezifische Viskosität (Polymerisationsgrad) bestimmt.

In Tabelle V sind die Veresterungsdaten der in Tabelle IV angeführten Zellulosen zusammengestellt.

Tabelle V. Azetylierung verschiedener Zellulosen nach 3stündiger Behandlung mit Ameisensäure bzw. Ameisensäure-Zinkchloridlösung (80:20) bei 30°.

	Zellulose	Behandlung mit	Azetylierung		
			Reaktionsdauer Min.	D.P.	Durchsichtigkeit mm
1. a	Zellstoff Borregaard . . .	H_2O	60	208	62
b	Zellstoff Borregaard . . .	HCOOH (85proz.)	60	229	65
c	Zellstoff Borregaard . . .	Am-Zn	60	233	250
2. a	Zellstoff Enquist	H_2O	60	298	47
b	Zellstoff Enquist	HCOOH (85proz.)	35	305	54
c	Zellstoff Enquist	Am-Zn	35	369	120
3. a	Zellstoff Domsjö	H_2O	60	277	39
b	Zellstoff Domsjö	HCOOH (85proz.)	60	307	52
c	Zellstoff Domsjö	Am-Zn	60	310	61
4. a	Edelzellstoff Feldmühle . .	H_2O	30	282	100
b	Edelzellstoff Feldmühle . .	HCOOH (85proz.)	30	325	110
c	Edelzellstoff Feldmühle . .	Am-Zn	30	332	220
5. a	Edelzellstoff Alphalint. . .	H_2O	41	239	220
b	Edelzellstoff Alphalint. . .	HCOOH (85proz.)	30	278	220
c	Edelzellstoff Alphalint. . .	Am-Zn	30	301	220
7. a	Linters „K“	H_2O	60	238	170
b	Linters „K“	HCOOH (85proz.)	60	230	173
c	Linters „K“	Am-Zn	60	226	220

Tabelle VI.
Pentosangehalt von Zellulosen, welche mit Ameisensäure-Zinkchlorid behandelt worden waren.

Zellulose	Borregaard	Enquist	Domsjö	Feldmühle	Alphalint	Linters „H“	Linters „K“
Behandelt mit:							
H_2O	2,42	2,75	2,49	1,98	1,48	0	0
HCOOH (85proz.)	1,78	2,55	2,17	1,56	0,77	0	
Am-Zn	0,11	1,57	1,08	0,23	0,43	0	0

Kunstseidenzellstoff Borregaard und Enquist zeigen besonders deutlich, wie die Behandlung der Zellulosen mit Am-Zn ein Azetylierungsprodukt ergibt, das einen höheren Polymerisationsgrad aufweist und dessen Lösung eine ganz erheblich verbesserte Durchsichtigkeit besitzt als das nur mit 85proz. Ameisensäure behandelte und unbehandelte Material. Da bekanntermaßen die Filtrierbarkeit von Azetylierungslösungen mit der Durchsichtigkeit in Zusammenhang steht, ist diese in gleicher Weise erheblich verbessert. Mangels geeigneter Apparate konnten wir jedoch diese Filtrierversuche nicht durchführen.

Neben dieser günstigen Auswirkung der Nachbehandlung konnte bei Enquist z. B. auch die Reaktionsdauer gegenüber dem unbehandelten Material herabgesetzt werden.

Bei den veredelten Zellulosen, wie Feldmühle und Alphalint, tritt der Nachbehandlungseffekt nicht so stark in Erscheinung wie bei den normalen Kunstseidenzellstoffen, da bei diesen Zellulosen die störenden Begleitsubstanzen, vor allem die Pentosane, bereits größtenteils entfernt sind.

Bei Linters „K“ sind die Unterschiede zwischen unbehandeltem und behandeltem Material besonders gering.

Da durch Arbeiten von Husemann[8]) nachgewiesen worden war, daß die Pentosane besonders stark die Azetylierung stören, indem sie unlöslich und stark gequollene Azetate geben, vermuteten wir, daß der vorliegende Veredlungseffekt im wesentlichen mit einer Entfernung der Pentosane aus der Zellulose verbunden ist.

Es wurde deshalb der Pentosangehalt der Zellstoffe vor und nach Behandlung bestimmt[9]).

[8]) E. Husemann, „Über Holzpolyosen“ in Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Band II, 75 (1942).

[9]) G. Jayme und Sarten, Biochem. Z. 308, 109 (1941); 310, 1 (1941).

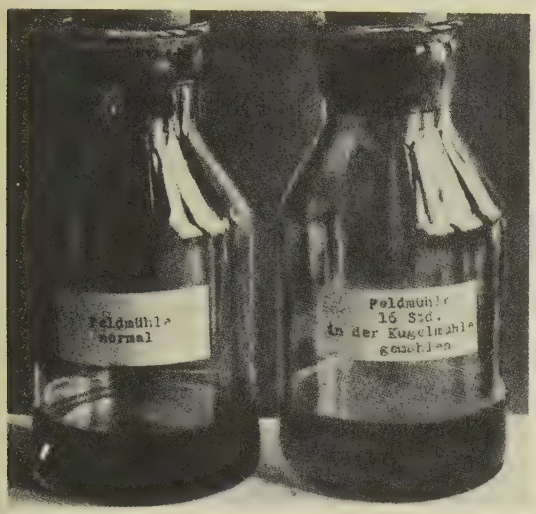


Fig. 1. Edelzellstoff Feldmühle in Ameisensäure-Zinkchlorid (60 : 40) gelöst.

Fig. 2. Linters in Ameisensäure-Zinkchlorid (60 : 40) gelöst.

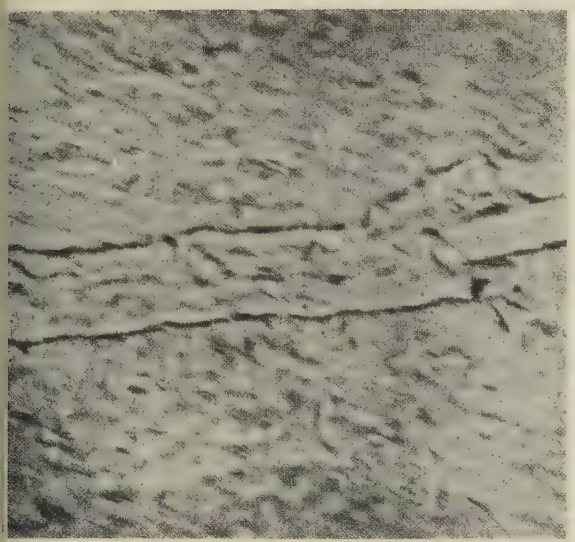


Fig. 3. Azetylierungslösung von Zellstoff Enquist nach Behandlung mit Wasser.

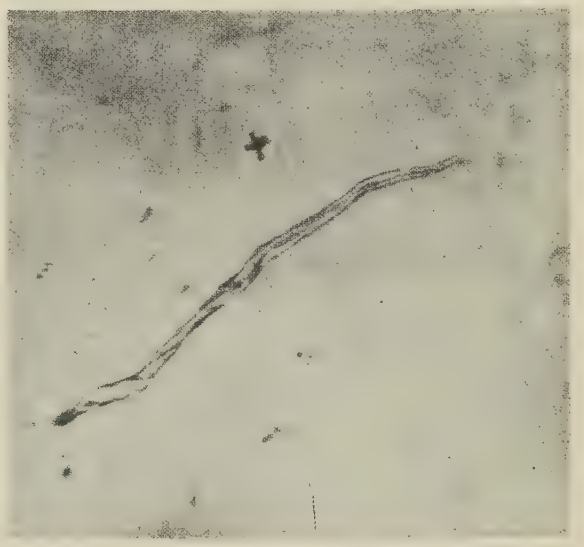


Fig. 4. Azetylierungslösung von Zellstoff Enquist nach Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid (80 : 20).

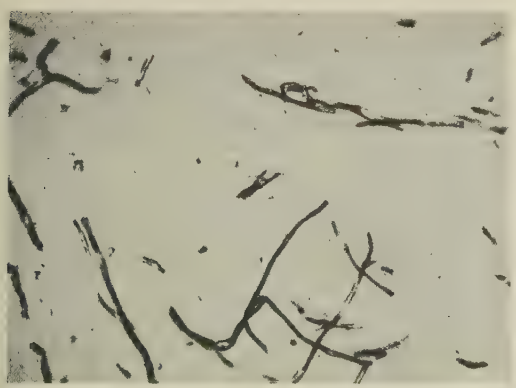


Fig. 5. Azetylierungslösung von Linters nach Behandlung mit Wasser.

Fig. 6. Azetylierungslösung von Linters nach Behandlung mit Ameisensäure-Zinkchlorid (80 : 20).

Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle VI zusammengestellt.

Die Herauslösung der Pentosane, besonders bei Behandlung nicht veredelter Zellstoffe, geht aus dieser Tabelle eindeutig hervor. Borregaard weist hierbei den besten Effekt auf.

Es konnte somit der Beweis erbracht werden, daß die Verbesserung der Reaktionsfähigkeit unveredelter Zellstoffe mit einer Entfernung der Pentosane aus der Zellulose in engem Zusammenhang steht.

Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit kann jedoch nicht allein auf das Herauslösen der Pentosane beschränkt sein, da auch bei den Edelzellstoffen und teilweise auch bei den pentosanfreien Linters-Zellulosen eine verbesserte Xanthogenierung und Azetylierung erreicht werden konnte. An Hand von mikroskopischen Aufnahmen (Fig. 3 bis 6) soll der Azetylierungseffekt nochmals veranschaulicht werden.

Fassen wir die vorstehenden Ergebnisse kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Durch Veränderung der Faserstruktur nativer Zellulosen können deren Eigenschaften weitgehend verändert werden, wobei nicht immer eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit erhalten wird.

2. Chemische Behandlung von nativen Zellulosen mit Ameisensäure-Zinkchlorid führt zu erhöhter Reaktionsfähigkeit. Diese ist nicht allein auf eine spezielle Herauslösung von Pentosanen zurückzuführen, da auch pentosanfreie Zellulosen, wie Linters, bei der Xanthogenierungswie Azetylierungsreaktion zu wesentlich verbesserten Reaktionslösungen führen.

Eine einwandfreie theoretische Erklärung der gemachten Beobachtungen kann noch nicht gegeben werden. Jedenfalls zeigen die Versuche, wie bei der Zellulose chemische Veränderung, physikalische Struktur und kolloidchemische Erscheinung eng ineinandergreifen und es heute noch nicht möglich ist, diese Vorgänge genau zu trennen.

Durch weitere Versuchsreihen sollen die vorliegenden Befunde erhärtet werden.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A. G. im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Lenzing-Agerzell, Oberdonau.

Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen.

I. Mitteilung. Über Zusammenhänge von Eigenschaften von Holzzellstoffen und deren Verhalten in der Viskoseherstellung.

Von Theodor Kleinert, Georg Hingst und Ingeborg Simmler (Lenzing-Agerzell, Oberdonau). (Eingegangen am 3. Juli 1944)

Aus der Praxis der Viskosefabrikation ist es bekannt, daß sich Holzzellstoffe bei der Verarbeitung erheblich verschieden verhalten können, ohne daß dies aus den gebräuchlichen analytischen Kennzahlen der Zellstoffe erkennbar wäre. Diese Tatsache ist ein Hinweis dafür, daß diese Kennzeichen für eine Beurteilung der Zellstoffe nicht ausreichend sind und durch weitere, die spezielle Verarbeitungsfähigkeit näher kennzeichnende, zu ergänzen sind. Auf diese Notwendigkeit wurde bereits von verschiedener Seite, insbeondere von G. Jayme[1]), hingewiesen. Von diesem Autor stammen wertvolle Vorschläge, die Eignung von Zellstoffen durch Heranziehung weiterer analytisch feststellbarer Kennzeichen zu beurteilen. So werden einerseits aus Weißgehalt[2]), Xanthogenatviskosität bzw. dem Polymerisationsgrad der Zellstoffe, andererseits aus den bei der partiellen Sulfidierung[3]) mit unzureichenden Schwefelkohlenstoffmengen sich ergebenden unlöslichen Faseranteilen auf die Reaktionsfähigkeit der Zellstoffe zurückgeschlossen. Ein dem letzteren Vorschlag ähnlicher betrifft die Bestimmung des sogenannten Alkalisier- bzw. Sulfidierwiderstandes der Zellstoffe nach der Methode von Bartunek[4]). Die Verwendungsfähigkeit der Zellstoffe bei der Viskoseherstellung wird hauptsächlich von der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes in dem heterogenen System der Xanthogenierungsansätze sowie von den Eigenschaften der gebildeten Viskose bestimmt. Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Filtrationsfähigkeit derselben.

Nach A. Marschall[5]) ist die Filtration von Viskosen von den Herstellungsbedingungen und dem physikalisch-chemischen Zustand der Zellulose, weniger aber von den gebräuchlichen chemischen Analysendaten abhängig.

Aus der gleichen Arbeit geht weiter hervor, daß eine Erhöhung des organischen Rückstandes eine Verschlechterung der Filtration bewirkt. Letzteres steht mit den praktischen Erfahrungen

[1]) G. Jayme, Cellulosechem. **21**, 81 (1943).

[2]) G. Jayme, Cellulosechem. **21**, 83 (1943); G. Jayme und Kuo-fu Chen, Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 52 (1943).

[3]) G. Jayme, Cellulosechem. **21**, 82 (1943); G. Jayme und Kuo-fu Chen, Zellwolle, Kunstseide, Seide **48**, 52 (1943).

[4]) R. Bartunek. Cellulosechem. **22**, 56 (1944).

[5]) A. Marschall, Beih. Z. Ver. Dtsch. Chem. **1942**, Nr. 45, 65; Jentgen's Kunstseide u. Zellwolle **24**, 188 (1942).

in Übereinstimmung. Die organischen Rückstände der Viskosefiltration deuten auf Unterschiede in der Beschaffenheit des Zellulosematerials hin, die ein unterschiedliches Verhalten bei der Zellstoffalkalisierung, der Xanthogenierung sowie bei den Quellungs- und Lösevorgängen des Xanthogenates zur Folge haben können. In interessanten Untersuchungen konnte E. Kühnel[6]) eine Reihe von Zwischenstufen aufzeigen, die beim Quellen und Lösen von faserigem Xanthogenat auftreten. Dazu gehören weiter auch die scheibenförmigen Quellkörper[7]), die nach neuesten Untersuchungen[8]) als Reste eines durch die native Faserstruktur bedingten Spiralsystems aufzufassen sind.

Die Tatsache, daß sich Faseranteile ein und derselben Zellulose beim Viskosebildungsvorgang unterschiedlich verhalten können, läßt die Frage interessant erscheinen, ob diese Unterschiede bloß auf physikalische oder auch auf chemische Materialungleichheiten zurückzuführen sind und wie solche analytisch erfaßt werden können. Beim Viskosebildungsprozeß erfolgt insofern eine gewisse Fraktionierung der Zellstoffanteile, als die aus irgendwelchen Gründen widerstandsfähigeren Anteile in der Viskose ungelöst zurückbleiben und mit den Filtrationsrückständen abgeschieden werden. Es war daher naheliegend, diese Rückstände näher zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial wurden zunächst die Rückstände von Betriebsviskosen aus den Filterpressen untersucht. Dieselben wurden mit der halben Gewichtsmenge 5proz. Natronlauge gut durchgemischt, wobei die Viskoseanteile gelöst wurden. Dann wurde mit destilliertem Wasser auf etwa das zehnfache des Ausgangsgewichtes verdünnt. Durch systematisches Absetzenlassen der gröberen, spezifisch schweren anorganischen Verunreinigungen und Dekantieren der die aufgeschwemmten Faserreste enthaltenden Flüssigkeit wurde eine weitgehende Trennung organischer und anorganischer unlöslicher Anteile erreicht. Die Sedimente wurden mit 0,3proz. Natronlauge nochmals aufgeschwemmt, absetzengelassen und die Schwebestoffe mit der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren abgetrennt und mit den zuerst abgetrennten Faseranteilen vereinigt. Faseranteile und Schwebestoffe wurden dann aus der alkalischen Aufschwemmung entweder durch Filtration nach E. Kühnel oder durch Zentrifugieren abgeschieden. Bei der Untersuchung von Präparaten unter dem Mikroskop zeigten sich mitunter Reste des Holzgewebes, z. B. Faserbündel, bei welchen der ursprüngliche Faserverband und auch zum Teil die Querelemente (Markstrahlen) noch zu erkennen waren. Es weist dies auf einen ungleichmäßigen und nicht völlig ausreichenden Aufschluß der verwendeten Zellstoffe hin. Die entsprechenden Viskosen hatten sich durchweg ungünstig in der Filtration verhalten. Die Faserreste wurden vor der weiteren chemischen Untersuchung mit 10 volumproz. Essigsäure zwecks Zersetzung von Xanthogenatresten und anorganischen Begleitstoffen, wie Kalk, Eisensulfid u. a. behandelt und dann mit destilliertem Wasser neutral gewaschen.

Das Auftreten von Resten der Holzgewebe in den Filterrückständen lenkte die Aufmerksamkeit naturgemäß auf die ursprünglich im Holz neben der Zellulose enthaltenen Begleitstoffe, insbesondere Pentosan und Lignin hin. Die nach Tollens mittels 13gewichtsproz. Salzsäure vorgenommene Destillation des Materials und Fällung des Destillats mit Barbitursäure ergab nur sehr geringe Anteile an furfurolabspaltenden Substanzen, was durchaus erklärlich ist, da diese Stoffe großenteils bereits bei der Zellstoffalkalisierung und die Reste bei der weiteren Verarbeitung in Lösung gehen. Die Hydrolyse der Faseranteile mit 78proz. Schwefelsäure[9]) erbrachte deutliche, wenn auch geringe Werte für „Lignin". Es darf aber nicht übersehen werden, daß durch diese Analysenmethode bloß die kondensationsfähigen Anteile erfaßt werden. Schütz und Sarten[10]) sowie früher schon Hilpert[11]) haben darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten bei der „Ligninisolierung" stark von den Verfahrensbedingungen abhängig sind, so daß den gefundenen Werten nur ein bedingter Wert zukommen kann. In Ergänzung zu den Ligninbestimmungen wurden weiter in dem Fasermaterial Bestimmungen des nach Zeisel mittels Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Methoxyls vorgenommen. Diese Methode, die auf Benedikt und Bamberger[12]) zurückgeht, ergibt bei entsprechender Durchführung wohl analytisch gut reproduzierbare Werte hinsichtlich der Gesamtmenge an abspaltbarem Methoxyl, läßt aber keine bestimmten Rückschlüsse[13]) zu, ob letzteres aus Lignin oder

[6]) E. Kühnel, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 369 und 394 (1939).

[7]) J. Jurisch, Jentgen's Kunstseide u. Zellwolle **22**, 346 (1940); Krüger, daselbst **23**, 5 (1941).

[8]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944).

[9]) Einheitsmethode für die Bestimmung des Ligningehaltes ungebleichter und gebleichter Zellstoffe, Merkblatt Nr. 3 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure, Fachausschuß für Faseranalysen.

[10]) Fr. Schütz und P. Sarten, Cellulosechem. **21**, 35 (1943); **22**, 1 (1944).

[11]) R. S. Hilpert und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 16, 380 (1935).

[12]) Benedikt und Bamberger, Mh. Chem. **15**, 509 (1894).

[13]) K. Kürschner und K. Wittenberger, Pap. Fabr. **37**, Techn.-wiss. Teil 165, 285, 297 (1939).

anderen Begleitstoffen stammt. Die Frage, ob das Lignin der Holzfaser als vorgebildeter aromatischer, methoxylgruppentragender Körper im Sinne Freudenbergs und seiner Schule oder als sekundäres Umwandlungsprodukt polymerer Kohlenhydrate nach Ansicht von Hilpert, Schütz und Sarten, aufzufassen ist, kann in diesem Zusammenhange außer Betracht bleiben. Es darf aber nicht übersehen werden, daß von verschiedenen Forschern[14]) in den Holzsubstanzen außer den methoxylhaltigen Ligninsubstanzen auch methoxylhaltige Hemizellulosen festgestellt worden sind. Die in der Holzsubstanz ursprünglich in geringen Mengen enthaltenen Pektine können im gegenständlichen Falle unberücksichtigt bleiben, da sie der Hauptmenge nach bereits beim Zellstoffaufschluß zerstört werden und die Reste mit Sicherheit ihren Methylalkohol bei der Zellstoffalkalisierung abspalten, so daß sie bei der Methoxylbestimmung der Faserreste nicht erfaßt werden können. Der Methoxylgehalt läßt wohl keinen exakten Rückschluß auf den Gehalt an Ligninsubstanzen zu, ermöglicht aber doch allgemeine wichtige Hinweise.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Methoxylbestimmung in der Ausführungsform nach Zeisel-Stritar bzw. Vieböck[15]) und Schwappach zur Anwendung gebracht. Wegen der zu erwartenden geringen Methoxylwerte mußte die Methode überprüft werden. Auch mußten bestimmte Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet werden. Zur Verwendung kam eine Schliffapparatur in der Ausführungsform nach Zeisel-Stritar[16]), die insofern verbessert wurde, als zwischen der Phosphorvorlage und der Absorptionsvorlage für das Jodmethyl eine zweite kleine, als Blasenzähler ausgebildete Phosphorvorlage angeordnet war. Es zeigte sich nämlich, daß beim Stoßen des Jodwasserstoffes während der Destillation, das auch bei Verwendung von Siedekapillaren nicht ganz vermieden werden kann, durch die gewöhnliche Phosphorvorlage Jod bzw. Jodwasserstoffdämpfe, wenn auch in geringen Mengen, durchbrechen können, die dann zu fehlerhaften Erhöhungen der gefundenen Werte führen. Das Durchschleusen von geringen Mengen von Joddämpfen besteht besonders bei solchen Bestimmungen, bei welchen das Untersuchungsmaterial sich rasch im Jodwasserstoff löst, weil dann sogleich bei Beginn der Bestimmung große Mengen freien Jods entwickelt werden. Bei Verwendung der verbesserten Apparatur kann auch in solchen Fällen der Durchbruch von Jod verhindert werden. In der zweiten Phosphorvorlage kann weiter statt einer Aufschlämmung von rotem Phosphor in Wasser eine solche in 10proz. Natriumsulfitlösung benützt werden.

Zur Erzielung einwandfreier Werte ist es erforderlich, daß der als Spülmittel verwendete Kohlendioxydstrom völlig sauerstofffrei ist und mit gleichmäßiger Blasenzahl durch die Apparatur geführt wird. Wesentlich ist ferner, daß der Jodwasserstoff (Dichte 1,7) während der ganzen Bestimmung in gleichmäßig leichtem Sieden gehalten wird, möglichst ohne daß es zu einem Stoßen der Flüssigkeit kommt. Bei der Bestimmung wurde stets eine Stunde lang destilliert. Die verbesserte Methode wurde im Blindversuch und in Probeversuchen mit Testsubstanzen überprüft. Es wurden gut übereinstimmende, reproduzierbare Werte gefunden.

Mehrmalige Methoxylbestimmungen ein und desselben Zellstoffs, wobei die Proben direkt dem blattförmigen Material entnommen wurden, ergaben starke Schwankungen. Dieselben zeigten sich auch bei den Bestimmungen der Kupferviskositäten und traten besonders stark in Erscheinung bei Zellstoffen, die aus Mischungen verschiedener Kochungen herausgearbeitet waren. Wurde eine größere Probe (200 g) eines derartigen Zellstoffes mit Wasser im Verhältnis 1:100 in einem raschlaufenden Zerfaserer (3000 Touren) gut aufgefasert, dann ergab das so behandelte Untersuchungsmaterial bei den Methoxyl- und Kupferviskositätsbestimmungen gut übereinstimmende Werte. Es zeigte sich ganz allgemein, daß bei Zellstoffen häufig nicht nur Mischungen aus ungleichmäßigem Material vorliegen, sondern daß auch die Verteilung der einzelnen Anteile ungleich ist. Bei sämtlichen Untersuchungen von Zellstoffen wurden daher die Proben in der oben beschriebenen Weise aufgefasert und dabei gut durchgemischt.

Bei der Auswertung der gefundenen Methoxylwerte ist naturgemäß die Frage von erheblicher Bedeutung, welche Substanzen bei der Methoxylbestimmung erfaßt werden. Es kann sich dabei um folgende Gruppen von Stoffen handeln.

a) Mit Wasser auswaschbare Ligninanteile, die vom Aufschluß her in dem Material zurückgeblieben sind. Dazu gehören auch die schwerlöslichen Anteile an Chlorlignin, die bei der Chlorbehandlung der rohen Zellstoffe gebildet werden. Durch langes Waschen der Zellstoffe mit Wasser

[14]) E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simon, Cellulosechem. **13**, 129 (1932); E. Schmidt, W. Jandebeur, Hecker, E. Coffari und E. J. Strecker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937). Siehe die Literaturangabe bei Schütz und Sarten, Cellulosechem. **22**, 6 (1944), Fußnote 26.

[15]) F. Vieböck und A. Schwappach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930); F. Vieböck und C. Brecher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[16]) Lieferfirma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

können diese Anteile zum größten Teil entfernt werden.

b) In Wasser unlösliche, z. B. ligninhaltige, mechanisch ausschwemmbare Anteile, insbesondere Markstrahlzellen. In Buchensulfitzellulosen sind etwa 15 Proz. Markstrahlzellulose[17]) enthalten. Obwohl die Markstrahlen des Holzkörpers einen höheren Ligningehalt als die Sklerenchymfasern aufweisen, wird die Markstrahlzellulose nach Klauditz und Stegmann[18]) rückstandslos gelöst. Die in der Markstrahlzellulose zurückgebliebenen Ligninreste dürften demnach keinen wesentlichen Einfluß auf den Mengenanteil unlöslicher Filtrationsrückstände haben. Die Markstrahlzellen sind verhältnismäßig klein und werden bei entsprechendem Waschen und Sortieren der Zellstoffe zu einem großen Teil ausgeschwemmt. Die Ligninsubstanzen der Markstrahlzellen können als veränderlicher Anteil am Gesamtmethoxyl bei den Zellstoffen, kaum aber in den Filterrückständen in Erscheinung treten.

c) Methoxyl liefernde Substanzen, die bei der Zellstoffalkalisierung gleichzeitig mit den Pentosanen und den kurzkettigen Zelluloseanteilen in Lösung gehen. Ein weiterer Anteil dieser Stoffe wird beim oxydativen Zellstoffabbau[19]) in der Maische und bei der Vorreife der Alkalizellulose in den löslichen Zustand übergeführt.

d) Methoxyl liefernde Substanzen, die unter den Bedingungen der α-Zellulosebestimmung im Zelluloserückstand bzw. bei der Zellstoffalkalisierung in der Alkalizellulose zurückbleiben.

Bei den unter c) und d) genannten Substanzen kann es sich um Ligninsubstanzen, methoxylhaltige Kohlenhydrate und Stoffe unbekannter Art handeln. Während die unter a), b) und c) angeführten Anteile Methoxyl liefernder Substanzen beim Viskosebildungsprozeß gelöst werden und daher an der Bildung filtrationshemmender Rückstände nur unwesentlich beteiligt sein können, kann dies bei den unter d) genannten der Fall sein.

Zu den bei den Methoxylbestimmungen gefundenen Werten ist folgendes zu berücksichtigen. Soweit es sich um die aus dem restlichen Lignin abgespaltenen Anteile handelt, liegt mit Sicherheit echtes Methoxyl vor, das aus den aromatischen Äthern der Ligninbausteine stammt. Die vielen in der Literatur angegebenen Untersuchungen von solchen Ligninsubstanzen, bei welchen die Möglichkeit einer sekundär eingetretenen Alkylierung ausgeschlossen werden konnte, haben jedenfalls bisher ausnahmslos das Vorliegen bloß von Methoxylgruppen ergeben. Wie aus unseren später folgenden Untersuchungen hervorgeht, sind in den natürlichen Faserzellulosen Fremdgruppen enthalten, die bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ebenfalls flüchtige Jodide ergeben, welche den Gesamtwert des gefundenen Methoxyls entsprechend erhöhen. Ob es sich dabei tatsächlich um echtes Methoxyl oder aber um nicht aufgeklärte Spaltstücke handelt, kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Bei den folgenden Untersuchungen sind unter den Methoxylwerten stets die sich bei der Bestimmung nach Zeisel ergebenden Gesamtwerte zu verstehen.

Wie die Untersuchungen ergeben haben, weisen die Filtrationsrückstände der technischen Viskosefiltration höhere Methoxylwerte auf als die entsprechenden Ausgangszellstoffe (Tab. I).

Tabelle I.

Zellstoff Nr.	Methoxylgehalt des Ausgangszellstoffes Proz.	Methoxylgehalt der Faserreste im Filtrationsrückstand Proz.
1	0,16	0,23
2	0,14	0,54
3	0,27	0,74
4	0,30	1,27
5	0,31	1,21

Dieses Untersuchungsergebnis ist offenbar so zu erklären, daß methoxylhaltige Zellstoffanteile, die sich beim Viskosebildungsprozeß resistent verhalten haben, in den Filterrückständen zurückgehalten und dort angereichert werden. Eine mikroskopische Untersuchung der Faserreste aus den Versuchen 3—5 zeigte neben Einzelfasern zahlreiche Faserbündel, Rindenstücke (Fig. 1) sowie Reste des Holzgewebes, an welchen zum Teil auch noch die Markstrahlzellen als Querelemente des ursprünglichen Faserverbandes zu erkennen waren (Fig. 2 und 3).

Es handelt sich bei diesen Anteilen um Reste weniger gut aufgeschlossenen Materiales. Der hohe Methoxylgehalt der Faserreste aus den Versuchen 3—5 ist hauptsächlich auf restliches Lignin des Holzgewebes zurückzuführen. Der im Vergleich zu den Ausgangszellstoffen höhere Methoxylgehalt der Faserreste in den Filtrationsrückständen deutet auf erhebliche Inhomogenitäten der Ausgangszellstoffe hin. Direkte gesetzmäßige Beziehungen haben sich nicht ergeben. Bei gleichmäßig aufgeschlossenen Zellstoffen wurde eine Abhängigkeit zwischen ihren Methoxylwerten und den Mengen der unlöslichen

[17]) W. Klauditz, Holz als Roh- u. Werkstoff **5**, 11 (1942); siehe auch B. Huber und G. Prütz, Holz als Roh- u. Werkstoff **1**, 377 (1938).

[18]) W. Klauditz und G. Stegmann, Cellulosechemie **22**, 20 (1944).

[19]) Über Untersuchungen des oxydativen Zellstoffabbaues in der alkalischen Maische wird berichtet.

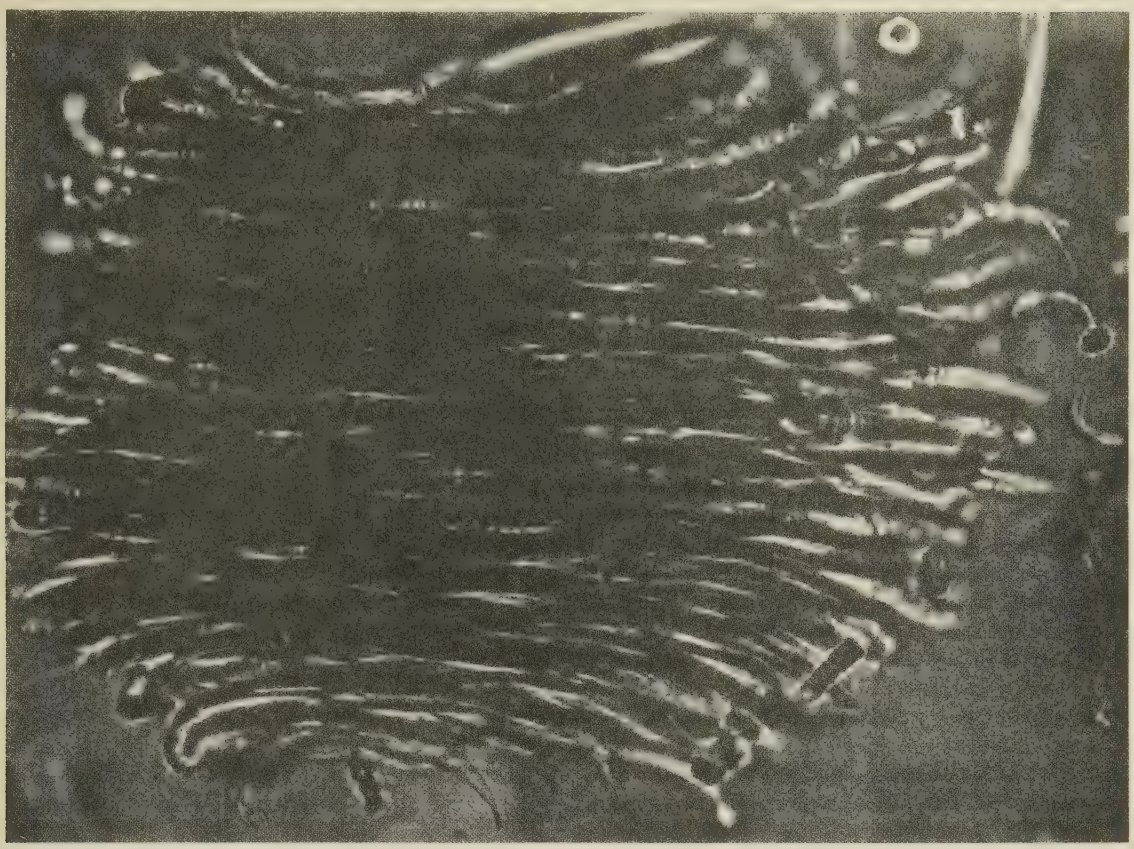


Fig. 1

Fig. 2

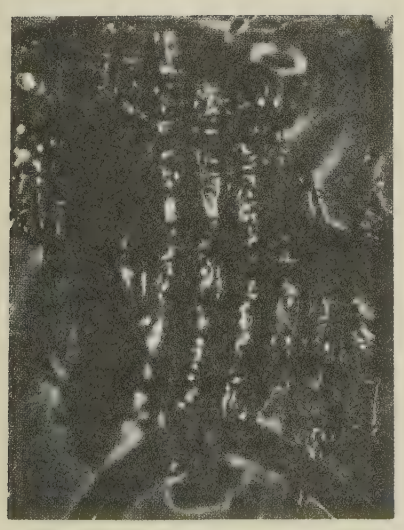


Fig. 3

organischen Anteile in den Filterrückständen[20]) erkannt. Diese Anteile beeinflussen erheblich die Viskosefiltration, worauf bereits A. Marschall hingewiesen hat. Bei ungleichmäßig aufgeschlossenen Zellstoffen oder solchen, die aus Mischungen von Rohzellstoffen verschiedener Kocherviskosität herausgearbeitet wurden, sind Zusammenhänge nicht erkennbar. Die Menge der organischen Anteile sowie die Methoxylwerte der Faserreste können in solchen Fällen hohe Werte annehmen. Die Filtration ist dann stets sehr schlecht, und zwar nimmt die Filterverstopfung rascher zu als die Anreicherung der unlöslichen organischen Anteile in den Filtrationsrückständen. Es deutet dies darauf hin, daß schon verhältnismäßig dünne Ablagerungen dieser Anteile die Filterporen erheblich verstopfen. Ungleichmäßigkeiten in der Beschaffenheit von Zellstoffen, wie sie bei der Bestimmung der Methoxylwerte erfaßt werden, wurden weit häufiger und mit größerer Schwankungsbreite gefunden als angenommen werden konnte. Diese Ungleichmäßigkeiten bilden eine der Hauptursachen dafür, daß sich Zellstoffe mit annähernd gleichen analytischen Kennzahlen bei der Verarbeitung stark unterschiedlich verhalten können. Proben solcher Zellstoffe ergeben häufig erhebliche Streuungen bei der Bestimmung des Methoxylwertes und Polymerisationsgrades. Während die üblichen Analysenzahlen von Zellstoffen keine Aussage über die Gleichmäßigkeit derselben gestatten, können aus dem Vergleich der Methoxylwerte von Zellstoffen und den entsprechenden Filterrückständen Rückschlüsse gezogen werden. Eine Differenzierung der Zellstoffungleichmäßigkeiten ergibt sich insbesondere aus der Untersuchung der bei der Sulfidierung mit ungenügenden Schwefelkohlenstoffmengen zurückbleibenden unlöslichen Faserreste[21]). Die Methoxylwerte geben gewisse Hinweise auf den durch die Aufschlußvorgänge bedingten Zustand der betreffenden Zellstoffanteile. Wie weitere Untersuchungen ergeben haben, können aus Kupferviskosität und Methoxylwert eines Zellstoffes Rückschlüsse auf den Verlauf der Zellstoffkochung[22]) selbst gezogen werden. Die Quotienten aus Kupferviskosität und Methoxylwert geben Anhaltspunkte für den Grad der Ligninauslösung und den durch den Aufschluß erzielten Zellstoffabbau. Hohe Werte entsprechen schonend und weitgehend aufgeschlossenen Zellstoffen, niedere Werte dagegen unvollständig oder auch fehlerhaft durchgeführten Kochungen. Letztere sind gekennzeichnet durch Zellstoffe, die bei niederen Kupferviskositäten hohe Methoxylwerte aufweisen. Bei derartigen Kochungen ist neben einer erhöhten Hydrolyse der Kohlenhydratanteile stets eine Weiterkondensation der Ligninsubstanzen erfolgt.

Im Zusammenhang mit der Auffindung methoxylreicher Zellstoffreste in den Viskosefiltrationsrückständen war es von Interesse, das Verhalten der Methoxyl liefernden Substanzen bei der Zellstoffalkalisierung zu untersuchen. Ein Vergleich der Methoxylwerte von verschiedenen Zellstoffen mit den Methoxylwerten der entsprechenden α-Zellulosen (Tab. II) zeigt, daß die Methoxyl abspaltenden Anteile unter den Bedingungen der α-Zellulosebestimmung zu einem erheblichen Teil in dem Zelluloserückstand zurückbleiben.

Die betreffenden α-Zellulosen wurden weiter nach Tollens auf furfurolabspaltende Stoffe untersucht. Die Destillate ergaben bei der Fällung mit Barbitursäure bloß eine leichte Gelbfärbung, aber keine Niederschläge. In den untersuchten α-Zellulosen konnten demnach keine wesentlichen Mengen von Pentosan vorhanden sein. Diese Feststellung erscheint deshalb interessant, weil von verschiedenen Forschern angenommen worden war, daß das in Zellulose gefundene Methoxyl auf methoxyltragende Pentosen oder Pentosane zurückzuführen sei.

Da bei der Alkalisierung der Zellstoffe gleich-

Tabelle II

Zellstoff Nr.	α-Zellulose Proz.	Furfurolausbeute Proz.	ber. Pentosan Proz.	Methoxyl des Zellstoffes Proz.	Methoxyl der α-Zellulose Proz.	Abnahme des Methoxylwertes Proz.
122	89,85	3,49	5,49	0,179	0,124	30,7
125	90,20	3,40	5,35	0,387	0,309	20,2
128	90,10	3,56	5,65	0,206	0,149	27,2
129	89,85	3,54	5,63	0,137	0,096	30,0
130	89,85	3,51	5,91	0,125	0,091	27,2
139	90,00	3,54	5,63	0,105	0,074	29,5
150	88,95	3,74	5,99	0,090	0,064	29,0
172	89,60	3,66	5,87	0,105	0,080	24,0
202	90,60	3,50	5,64	0,111	0,082	26,1

[20]) Diesbezügliche Untersuchungen sind in Bearbeitung.
[21]) G. Jayme, Bartunek, siehe Fußnoten 2, 3 und 4.
[22]) Über diese Arbeiten wird demnächst berichtet.

zeitig ein Abbau derselben erfolgt, erschien es uns von großem Interesse, das Verhalten der Methoxyl liefernden Anteile beim oxydativen Zellstoffabbau zu studieren. Es wurden beispielsweise Abbauversuche an technischen Zellstoffen in alkalischen Maischen bei gleichzeitiger Lüftung (Tab. III) bzw. unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen.

Tabelle III.

Zellstoff in 17,5proz. Natronlauge im Verhältnis 1 : 80 angemaischt und bei 50° C gelüftet.

Dauer der Lüftung	Kupferviskosität der abgebauten Zellulose	Methoxylwert der abgebauten Zellulose	Methoxyl bezogen auf den Wert des Ausgangszellstoffes Proz.
0	330	0,220	—
1/4	309	0,192	87,3
1/2	249	0,180	81,8
3/4	203	—	—
1	175	0,177	80,5
2	90	0,142	64,5

Beim Abbau mit Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Es zeigt sich ganz allgemein, daß beim oxydativen Zelluloseabbau mit der Kettenkürzung, die in der Abnahme der Kupferviskosität zum Ausdruck kommt, gleichzeitig eine Abnahme der Methoxylwerte erfolgt. Die betreffenden Substanzen müssen daher ebenso wie die eigentliche Zellulose oxydationsempfindlich sein. In zahlreichen Untersuchungen, die wir unter den verschiedensten Bedingungen durchführten, konnten wir feststellen, daß mit dem durch die Kupferviskosität gemessenen Kettenlängenabbau stets eine Abnahme der Methoxylwerte erfolgt. — Diese Befunde veranlaßten uns, auch Kettenlängenfraktionen verschiedener Zellulosen, in erster Linie Holzzellstoffe[23]), zu untersuchen. Das Untersuchungsmaterial war durch Nitrierung der Zellstoffe mit Phosphorsäure-Salpetersäuregemischen, die auf die Arbeiten von H. Staudinger[24]) zurückgeht und auch bei den Arbeiten von Dolmetsch[25]) und Reinecke Anwendung gefunden hat, gewonnen worden. Die Trennung der einzelnen Fraktionen erfolgte durch fraktioniertes Fällen der Azetonlösungen mit Wasser. Da es sich bei den Kettenlängenfraktionen häufig um gewichtsmäßig geringe Anteile handelte, wurden die Fraktionen in der Regel in 3 Gruppen, und zwar in lang-, mittel- und kurzkettige Fraktionen zusammengefaßt. Bei zahlreichen Untersuchungen dieser Gruppen von Fraktionen von ein und denselben Zellstoffen ergab sich stets, daß die Methoxylwerte von den Langkettenfraktionen über die Mittelketten- zu den Kurzkettenfraktionen abfallen, so daß die Langkettenfraktionen die höchsten und die Kurzkettenfraktionen die niedersten Methoxylwerte aufweisen. Ein entsprechendes Beispiel ist aus Tabelle IV ersichtlich. Es handelt sich in beiden Fällen um gebleichte Buchensulfitzellstoffe (KZ). Zellstoff 101 ist ein rasch gekochter normaler Zellstoff, Zellstoff 110 ist ein Zellstoff, der durch alkalische Nachkochung veredelt worden ist.

Tabelle IV.

	Zellstoff 101 Methoxyl Proz.	Zellstoff 110 Methoxyl Proz.
Langketten	0,323	0,223
Mittelketten	0,159	0,085
Kurzketten	0,112	0,058

Ähnliche Unterschiede in den Methoxylwerten von Kettenlängenfraktionen wurden auch bei der Untersuchung verschiedener aus Holzzellstoffen hergestellter Zellwollen gefunden. Im Vergleich mit den Ausgangszellstoffen ergaben sich Unterschiede in der absoluten Höhe und im Abfall der Werte, wobei Zusammenhänge mit den Zellstoffen und der Art des Spinnverfahrens erkennbar werden.

Durch diese Befunde ist festgestellt, daß in der Zellulose von Holzzellstoffen Fremdgruppen enthalten sind, die durch die Methoxylbestimmungsmethode erfaßt werden können und in den Anteilen mit größerer scheinbarer Kettenlänge in größeren Mengen auftreten als in den kurzkettigen. Das Vorliegen von Fremdgruppen in Holzzellulosen wurde bereits von Staudinger[26]) und Husemann vermutet, die aus Schwankungen der Km-Konstanten des Viskositätsgesetzes bei der Untersuchung von Holzzellstoffen auf Störungen durch Ligninreste geschlossen haben. Wegen der ungleichmäßigen Verteilung des Lignins im Holzgewebe bleiben bei einstufigen technischen Holzaufschlüssen naturgemäß stets Ligninreste in den Zellstoffen zurück. Es kann sich bei den von uns festgestellten Methoxyl tragenden Fremdgruppen der Holzzellulosen daher wohl zu einem Teil um Ligninsubstanzen oder diesen nahe-

[23]) Über diese Arbeiten, bei welchen Kettenlängenfraktionen untersucht wurden, die Herr Dr. Mößmer herausgearbeitet hat, wird gemeinsam mit genanntem Herrn in einer folgenden Mitteilung berichtet.

[24]) H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

[25]) H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle u. Dtsch. Kunstseidenztg. **5**, 219 (1939).

[26]) H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29**, 534 (1941).

stehende Stoffe handeln, insbesondere bei Vorliegen höherer Methoxylwerte. Ein wesentlicher Teil der durch die Methoxylbestimmung in den Holzzellulosen erfaßbaren Fremdgruppen dürfte aber anderen zunächst unbekannten Stoffen zuzuordnen sein. Wir begründen diese Anschauung damit, daß wir bei sorgfältigen Untersuchungen verschiedener Baumwollen ähnliche Ergebnisse wie bei den Holzzellulosen erhalten haben. Wir haben in den Langkettenfraktionen der Baumwollen ebenso wie bei den Holzzellulosen stets höhere Methoxylwerte als in den entsprechenden Kurzkettenfraktionen gefunden. Da in den Baumwollhaaren definierte Ligninsubstanzen nicht enthalten sind, muß es sich um andere Stoffe handeln. Wir denken dabei an polymere Kohlenhydrate besonderer Art, die im Sinne der Anschauungen von Hilpert und Schütz als Primärstoffe für die Ligninbildung in Betracht kommen und mit den Ligninsubstanzen somit in direkter genetischer Beziehung stehen könnten.

Wenn auch im gegenwärtigen Stand der Untersuchungen keine weiteren Schlüsse gezogen werden sollen, so ist doch die Vermutung naheliegend, daß es sich bei den unbekannten Substanzen um solche handelt, die am biologisch bedingten Faseraufbau maßgeblich beteiligt und für die Eigenschaften der natürlichen Fasern von Bedeutung sind. Möglicherweise handelt es sich um Bestandteile eines Fremdhautsystems im Sinne Lüdtkes[27]), Heß[28]) und Mitarbeiter oder um folienartige Gebilde zwischen den Fibrillenlagen der verschiedenen Faserlamellen, wie solche aus der interessanten Arbeit von Dolmetsch[29]), Franz und Correns bekannt geworden sind. Diese Fragen berühren auch technische Probleme, da die biologische Faserstruktur für die Verarbeitung der Zellstoffe in der Viskosefabrikation von erheblichem Einfluß ist, worauf bereits J. Löbering[30]) hingewiesen hat. Die in Frage stehenden Substanzen können insbesondere auch die verschiedene Resistenz der Zellwandbestandteile bedingen, die nach wichtigen Untersuchungen von W. Schramek[31]) bei der Auflösung von faserigem Xanthogenat aus Holzzellstoffen in Erscheinung tritt. Die durch die Methoxylbestimmung erfaßbaren Fremdsubstanzen in den Holzzellulosen können möglicherweise als Fremdglieder am Aufbau langer Ketten selbst beteiligt sein oder durch Querverbindungen zwischen den Zelluloseketten bei den Viskositätsmessungen größere Kettenlängen vortäuschen, als tatsächlich vorhanden sind. Es scheint sich um Zusammenhänge mit einem allgemeinen Bauprinzip natürlicher Zellulosefasern zu handeln, das möglicherweise auch zum Teil noch in den technischen Hydratzellulosefasern erhalten bleibt und für die Fasereigenschaften von wesentlicher Bedeutung sein kann. In diesem Zusammenhange verdient eine eben erschienene Arbeit von M. Takei[32]) Beachtung, in der gezeigt wird, daß das Zellulosexanthogenat auch im gelösten Zustand eine stabile Struktur besitzt, die auf das Ausgangsmaterial zurückgeführt werden kann.

[27]) M. Lüdtke, Ann Chem **466**, 27 (1928); Cellulosechem **1**, 1 (1933).

[28]) K. Heß, C. Trogus, L. Akim und I. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 427 (1931).

[29]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944).

[30]) J. Löbering, Kolloid-Z. **98**, 186 (1942).

[31]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 93 (1941); Mitt. Dtsch. Forschungsinst. f. Textilind. **3**, H. 3, 5 (1941).

[32]) M. Takei, Kolloid-Z. **106**, 30 (1944); siehe auch die gedankenreiche Arbeit von J. J. Stöckly, Kolloid-Z. **105**, 190 (1943).

Zusammenfassung.

1. Bei der Filtration technischer Viskosen werden in den Filterrückständen Faseranteile gefunden, die sich bei den Vorgängen des Viskosebildungsprozesses als widerstandsfähig erwiesen haben. Diese Rückstände ergeben bei der Methoxylbestimmungsmethode nach Zeisel zum Teil höhere Werte als die Ausgangszellstoffe.

2. Die Unterschiede der Methoxylwerte zwischen Faserrückständen und Ausgangszellstoffen weisen auf Materialungleichheiten hin, die aus den gebräuchlichen analytischen Daten der Zellstoffe nicht zu erkennen sind. Bei ungleichmäßig aufgeschlossenen Zellstoffen ist ein wesentlicher Teil der durch die Methoxylbestimmung erfaßbaren Fremdgruppen auf restliches Lignin zurückzuführen.

3. Es wurde die Anwendbarkeit der Methoxylbestimmungsmethode auf die Bestimmung kleiner Methoxylmengen in einer verbesserten Apparatur überprüft.

Die bei den Methoxylbestimmungen erhaltenen Werte, ausgedrückt als Methoxyl, entsprechen den Gesamtmengen der bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure gebildeten flüchtigen Jodide und werden als Maß für vorhandene Fremdgruppen angesehen.

4. Bei der α-Zellulosebestimmung von Zellstoffen bleibt ein erheblicher Teil der methoxylabspaltenden Substanzen in der α-Zellulose zurück. Da auch pentosanfreie α-Zellulosen bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide abgeben, können diese nicht auf methoxylhaltige Pentosane zurückgeführt werden.

5. Beim oxydativen Abbau von Zellstoffen erfolgt mit dem Fallen der Kupferviskositäten gleichzeitig eine Abnahme der Methoxylwerte.

6. Untersuchungen von Kettenlängenfrak-

tionen aus Zellstoffen und Baumwollen zeigen, daß die durch die Methoxylwerte angezeigten Fremdgruppen in den Fraktionen hohen Polymerisationsgrades in höheren Mengen zugegen sind als in den niederpolymeren.

7. Aus den Befunden wird geschlossen, daß die in den natürlichen Faserzellulosen aufgefundenen Fremdgruppen mit dem Aufbau und den Eigenschaften natürlicher Zellulosefasern in direktem Zusammenhang stehen.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.G. im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G.m.b.H., Lenzing-Agerzell, Oberdonau.

Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen.

II. Mitteilung: Über Aufbau und Heterogenitäten nativer Zellulosefasern.

Von Theodor Kleinert, Georg Hingst und Viktor Mössmer (Lenzing-Agerzell, Oberdonau). (Eingegangen am 10. Juli 1944)

Bereits in älteren Arbeiten von Botanikern wie Nägeli, Ambronn und anderer wurde auf den heterogenen Aufbau der natürlichen Zellulosefasern hingewiesen. In neuerer Zeit haben verschiedene Forscher, insbesondere Lüdtke[1]), Heß[2]), Wergin[3]), Schramek[4]), auf Grund von mikroskopischen Untersuchungen der beim partiellen Lösen nativer Zellulosefasern erhaltenen Produkte Beweise für das Bestehen eines heterogenen Aufbauprinzips erbracht. Chemische Untersuchungen von Staudinger[5]), Rath und Dolmetsch[6]), Dörr[7]), Schieber[8]), Dolmetsch und Reinecke[9]), Mössmer[10]) und anderen haben ergeben, daß die natürliche Faserzellulose selbst eine heterogene Natur besitzt und aus Anteilen verschiedener Molekulargröße besteht. Nach diesen Forschungsergebnissen sind die reinen natürlichen Faserzellulosen aus kettenförmigen, verschieden langen Einzelmolekülen gleicher chemischer Zusammensetzung aufgebaut, die durch die Wachstumsvorgänge bedingt, in den Fasern in besonderer Weise angeordnet sind. Nach Staudinger[11]) soll beim Lösen nativer Zellulose bei entsprechender Verdünnung eine vollkommene Aufteilung in selbständige Makromoleküle unter Bildung molekularer Lösungen erfolgen. Auch H. L. Bredée[12]) hält auf Grund von Untersuchungen der Bildung, Lösung und Fällung von Zellulosexanthogenat eine makromolekulare Betrachtungsweise als gegeben. Lieser[13]), Schramek[14]) u. a. Forscher vertreten dagegen auf Grund ihrer Arbeiten die Auffassung, daß die Zellulose in ihren Lösungen in mizellarer Form vorliegt. Letzteres würde bedeuten, daß in den Zelluloselösungen die kettenförmigen Makromoleküle unter teilweiser Erhaltung der ursprünglichen Mizellen durch besondere Kräfte miteinander verbunden bleiben, wobei die Frage nach der Art dieser Bindungen offen bleibt. Untersuchungen der Vorgänge beim Lösen nativer Zellulosefasern zeigen jedenfalls, daß sich die Zellwandbestandteile zum Teil verschieden verhalten. Es kann sich dabei sowohl um Unterschiede im Faseraufbau als auch in der Materialzusammensetzung handeln. In den Außenschichten der Verdickungswand mancher pflanzlicher Zellwände, die sich durch besondere Widerstandsfähigkeit auszeichnen, sind häufig in geringen Mengen eingelagerte Fremdsubstanzen zu erkennen. Auch in den Faserwandlamellen selbst sind Materialinhomogenitäten[15]) aufgefunden worden. Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß in den Zellwänden nativer Zellulosefasern nicht nur ein heterogenes Aufbauprinzip, sondern weiter auch eine gewisse gesetzmäßige Einlagerung von Stoffen vorliegt, die von der eigentlichen Zellulosesubstanz verschieden sind. Von den Holzzellulosefasern, bei deren Freilegung aus der Holzsubstanz Fremdsubstanzen

[1]) M. Lüdtke, Ann. Chem. **456**, 201 (1927); **466**, 27, 58 (1928); Biochem. Z. **233**, 1 (1931); Cellulosechem. **1**, 1 (1932).

[2]) K. Heß, C. Trogus, L. Akim und I. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 477 (1931).

[3]) Wergin, Planta **33** (1943).

[4]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 93 (1941); W. Schramek und H. Schwarz, Mschr. Text.-Ind. **56**, 11 (1941).

[5]) H. Staudinger, Chem. Zbl. **1931 I**, 3665; H. Staudinger und F. Reinecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938); Papierfabr. Techn.-wiss. Teil **1938**, 489.

[6]) H. Rath und H. Dolmetsch, Klepzigs Text. Z. **41**, 475 (1938).

[7]) R. E. Dörr, Angew. Chem. **53**, 13, 292 (1940).

[8]) W. Schieber, Papierfabrikat. **1939**, 245.

[9]) H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle Dtsch. Kunstseiden-Ztg. **5**, 219 (1939).

[10]) Bisher nicht publiziert.

[11]) H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1955 (1938).

[12]) H. L. Bredée, Kolloid-Z. **94**, 81 (1941).

[13]) T. H. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **483**, 132 (1930); **551**, 128 (1934); **522**, 56 (1936); **548**, 195 (1941); T. H. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 237 (1937); **94**, 96 (1941); Chemiker-Ztg. **67**, 197 (1943).

[14]) W. Schramek, Papierfabrikant **36**, 226 (1938); Kolloid-Z. **94**, 92 (1941); Bailey und Kerr, Buch (1937).

[15]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944).

wie Holzpolyosen, Lignin und andere gelöst werden müssen, ist dies längst bekannt. Jayme[16]) weist darauf hin, daß in dem Maße, wie diese Herauslösung fortschreitet, die Faserzellulose selbst angegeriffen wird und daß wahrscheinlich das Lignin auch in den Zellwandlamellen ein und derselben Zelle ungleichmäßig verteilt ist. Bei den Aufschlußvorgängen werden Zustände durchschritten, in welchen in gewissen Faserbereichen die Ligninlösung praktisch vollzogen ist, während sich in anderen noch deutliche Mengen von Lignin und restlichen Nichtzellulosestoffen vorfinden. Es ist deshalb verständlich, daß eine Holzzellulosefaser, die restliche Fremdstoffe enthält, selbst heterogen sein und deshalb Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit aufweisen wird.

Haas[17]) konnte bei der Hydrolyse von Skelettsubstanzen[18]) aus Rotbuchenholz zeigen, daß in den Fraktionen die Zellulosebegleitstoffe verschieden verteilt sind und daß in den hochmolekularen Fraktionen Pentosan an die Zellulose chemisch gebunden ist.

In einer vorhergehenden Mitteilung[19]) ist dargelegt worden, daß auch in gebleichten Zellstoffen und Baumwollen Fremdstoffe enthalten sind und daß dieselben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel Alkyljodid abspalten. Es zeigte sich, daß auch pentosanfreie Zellulosen solche methoxylabspaltende Fremdgruppen enthalten und daß in den Kettenlängenfraktionen mit steigendem Polymerisationsgrad die Menge der abspaltbaren Anteile zunimmt. Durch die folgenden Untersuchungen sollten die Beziehungen zwischen den Durchschnittspolymerisationsgraden von Kettenlängenfraktionen und den bei der Methoxylbestimmung erhaltenen Werten klargestellt werden. Die Zellstoffe und Baumwollen wurden nach der Nitriermethode von Staudinger[20]) polymeranalog nitriert, die erhaltenen Produkte in Azeton gelöst und die Azetonlösungen fraktioniert mit Wasser gefällt.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitratfraktionen wurden direkt der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure unterzogen. Auf eine vorhergehende Denitrierung wurde verzichtet, um die Möglichkeit einer sekundären Molekülverkleinerung auszuschalten. Bei der Jodwasserstoffeinwirkung auf die Zellulosenitrate tritt eine Abspaltung und Reduktion der NO_2-Gruppen ein, ohne daß dadurch die Alkyljodidbildung beeinflußt wird.

Wie Dolmetsch und Reinecke[21]) zeigten, erfolgt bei der Fraktionierung der polymeranalog nitrierten Zellulosen durch Fällen der Azetonlösungen mit Wasser neben einer Aufteilung nach verschiedenen Kettenlängen auch eine geringfügige Aufteilung nach dem Grade der Veresterung bzw. des Stickstoffgehaltes. Stickstoffanalysen dieser Forscher an Fraktionsreihen nitrierter Zellwollen ergaben bei Polymerisationsgraden zwischen 110 und 850 nur verhältnismäßig geringe Unterschiede im Stickstoffgehalt. Da bei den vorliegenden Untersuchungen auch Fraktionen höheren Polymerisationsgrades in Betracht kommen mußten, haben wir ergänzend die Stickstoffgehalte in solchen Fraktionen untersucht. Die erhaltenen Werte differieren, wie die Tabelle I zeigt, nur wenig

Tabelle I.

Zellstofffraktion	Durchschnittspolymerisationsgrad	Stickstoffgehalt Proz.
Nr. 6681:		
I	1259	13,01
II + III	1025	13,31
Nr. 6673:		
III	970	13,02
V + VI + VII	237	13,06

von den von Dolmetsch und Reinecke bei niedrigeren Polymerisationsgraden erhaltenen Werten.

Es bestehen demnach in den Kettenlängenfraktionen polymeranalog nitrierter Zellulosen keine wesentlichen Unterschiede im Stickstoffgehalt, und es kann aus den Methoxylwerten der Zellulosenitrate direkt auf die entsprechenden Werte der Zelluloseanteile geschlossen werden.

Wie bereits in der ersten Mitteilung[22]) dargelegt wurde, sind unter den Methoxylwerten bei den vorliegenden Untersuchungen die Gesamtwerte der bei der Bestimmung nach Zeisel abgespaltenen flüchtigen Jodide, ausgedrückt als Methoxyl, zu verstehen.

In den Tabellen II, IV, V und VI sind die bei der Methoxylbestimmung der Nitratfraktionen erhaltenen Werte in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad der untersuchten Fraktionen zusammengefaßt und in den Fig. 1, 2 und 3 graphisch dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, daß sowohl bei Holzzellstoffen als auch bei Baumwollen die Methoxylwerte von Kettenlängenfraktionen mit fallendem Polymerisationsgrad abnehmen. Wäh-

[16]) G. Jayme, Papierfabrikant **40**, 144 (1942).
[17]) H. Haas, J. prakt. Chem. (N. F.) **161**, 113 (1942).
[18]) E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur und W. Simon, Cellulosechem. **13**, 129 (1932).
[19]) T. Kleinert, G. Hingst und I. Simmler, Kolloid-Z. **108**, 137 (1944).
[20]) H. Staudinger und R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[21]) Dolmetsch und Reinecke, siehe Fußn. 9.
[22]) Siehe Fußnote 19.

rend sich bei den Holzzellstoffen über das gesamte Bereich der verschiedenen Polymerisationsgrade kurvenmäßige Abhängigkeiten ergeben, erfolgt bei den Baumwollen in Gebieten entsprechend Polymerisationsgraden über etwa 500 (Fig. 3) die Abnahme der Methoxylwerte annähernd linear mit dem Abfall der Polymerisationsgrade. Bei den Holzzellstoffen ergeben sich weiter charakteristische Unterschiede in den Krümmungen der Kurven, je nachdem ob es sich um hartgekochte, stark gebleichte oder um weich-

Tabelle II.

Zellstoff	untersuchte Fraktionen: Polymerisationsgrad	Methoxylwerte der Zellulosenitrate in Proz.
Nr. 110 Buche	1210	0,323
	858	0,159
	245	0,112
Nr. 114 Buche	1125	0,208
	247	0,097
Nr. 115 Buche	1770	0,132
	620	0,057
Nr. 242 Buche	1250	0,194
	930	0,114
	630	0,096
Nr. 101 Buche alk. vered.	1444	0,223
	890	0,085
	280	0,058
Nr. Z 4 nord. Fichte	2290	0,143
	910	0,074

Tabelle III.

Zellstoff	α-Zellulose Proz.	Holzgummi Proz.	Asche Proz.	Kupfer-Viskosität	Durchschnittspolymerisationsgrad
Nr. 110 Buche	89,0	5,43	0,24	360	980
Nr. 114 Buche	89,1	6,00	0,19	410	1040
Nr. 242 Buche	89,4	5,2	0,25	218	720
Nr. 101 Buche alk. vered.	95,4	1,24	0,18	430	760
Nr. Z 4 nord. Fichte	89,1	4,71	0,19	340	1260
Nr. 87 Buche	89,8	4,5	0,16	213	610
Nr. 112 Buche	89,6	5,39	0,18	360	870
Nr. 113 Buche	88,8	6,09	0,16	450	1180
Linters	99,8	0,0	0,05	4900	2140

Tabelle IV.

Zellstoff	untersuchte Fraktionen: Polymerisationsgrad	Methoxylwerte der Zellulosenitrate in Proz.
Nr. 87 Buche	1006	0,188
	684	0,172
	200	0,077
Nr. 112 Buche	1287	0,248
	524	0,227
	176	0,205
Nr. 113 Buche	1555	0,228
	595	0,148
Nr. 6673 Buche	1280	0,174
	614	0,107

Tabelle V.

Filterabstriche der Viskosefabrikation (nied. Fraktionen)	untersuchte Fraktionen: Polymerisationsgrad	Methoxylwerte der Zellulosenitrate in Proz.
Nr. 1	431	0,121
	104	0,042
Nr. Ia	130	0,029
Nr. IIa	313	0,118
	130	0,032
Nr. 2	292	0,077
	115	0,065

Tabelle VI.

Baumwolle	untersuchte Fraktionen: Polymerisationsgrad	Methoxylwerte der Zellulosenitrate %	Methoxylwerte der Zellulose %
Linters gebeucht	2530	0,197	0,346
	1705	0,164	0,288
Linters gebeucht mit H_2O_2 abgebaut	650	0,104	0,183
	415	0,086	0,151
Baumwollgewebe gebeucht, 385 Stdn. gewaschen			
Kette:	520	0,081	0,142
	340	0,067	0,118
	195	0,062	0,109
Schuß:	435	0,112	0,196
	272	0,102	0,179
	203	0,075	0,132
Baumwolle gebeucht, schwach gebleicht	2800		0,302
	2195		0,252
	1100		0,163
	1029	0,081	0,142
Linters gebeucht und gebleicht	2800		0,228
	2330		0,191
	1950		0,159
Linters gebeucht, überbleicht	1730	0,065	0,114
	1100	0,038	0,068
Baumwolle gebeucht, überbleicht	1160		0,087

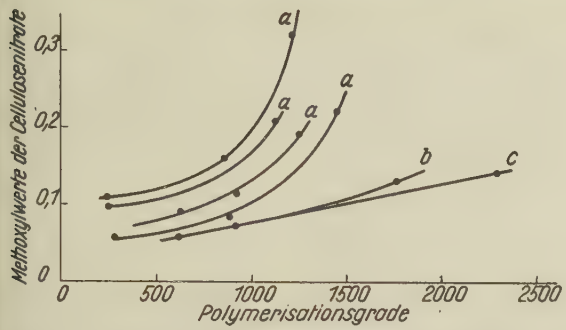


Fig. 1. a = Buchensulfitzellstoffe hart gekocht, stark gebleicht. b = Buchensulfitzellstoff normal gekocht, stark gebleicht. c = Nordischer Fichtensulfitzellstoff.

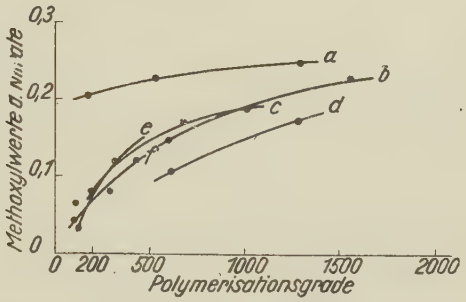


Fig. 2. a, b, c, d = tief gekochter Buchensulfitzellstoff; e, f = Viskosefilterabstriche.

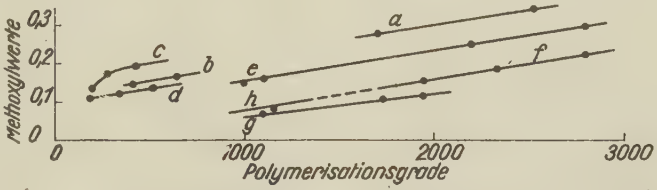


Fig. 3. a = Linters gebeucht. b = Linters gebeucht mit H_2O_2 abgebaut. c = Schuß, Baumwollgewebe, Waschversuch 385 Stunden. d = Kette, Baumwollgewebe, Waschversuch 385 Stunden. e = Baumwolle gebeucht, schwach gebleicht. f = Linters gebeucht und gebleicht. g = Linters gebeucht und überbleicht.

gekochte, wenig gebleichte Zellstoffe handelt (Fig. 1 und 2). Die Kurven der hartgekochten Zellstoffe zeigen eine Krümmung nach unten, jene der weichgekochten eine solche nach oben. Diese Unterschiede sind auch noch an veredelten Zellstoffen erkennbar und ermöglichen bei gebleichten Zellstoffen einen allgemeinen Rückschluß auf Aufschlußzustand und Bleiche der Zellstoffe. Ein Beispiel bildet der alkalisch nachgekochte Zellstoff Nr. 101 (Tabelle II), der bei einem Holzgummigehalt von bloß 1,24 Proz. einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigt wie der nicht veredelte, aber ähnlich herausgearbeitete Zellstoff 110 mit 5,43 Proz. Holzgummi. Diese Unterschiede sind ein deutlicher Hinweis, daß die methoxylabspaltenden Anteile der Faserzellulosen bei den Aufschluß- und Bleichvorgängen in verschiedener Weise chemisch angegriffen werden. Verschieden gekochte und gebleichte Zellstoffe mit analytisch annähernd gleichen Kennzahlen, die auf Grund ihrer analytischen Daten nicht unterscheidbar sind, können durch die aufgezeigten Beziehungen zwischen Methoxylwerten und Polymerisationsgraden differenziert werden. Die Bestimmung der Fremdgruppenverteilung in den Kettenlängenfraktionen von Zellulosematerialien ermöglicht somit in Ergänzung zu den analytischen Kennzahlen und der Kettenlängenverteilung (Polymolekularität) eine eindeutige Charakterisierung. Da Zellstoffe mit verschiedener Fremdgruppenverteilung sich bei der Weiterverarbeitung verschieden verhalten, bzw. Fertigprodukte mit abweichenden Eigenschaften ergeben, sind diese Zusammenhänge insbesondere auch für die Faserherstellung von Bedeutung. Wir beabsichtigen über diesbezügliche Untersuchungen in einer der folgenden Mitteilungen zu berichten.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen ist weiter ersichtlich, daß in Fraktionen niederen Polymerisationsgrades bei Baumwollen, Zellstoffen und Viskosefiltrationsrückständen die Methoxylwerte mit abnehmendem Polymerisationsgrad beschleunigt abfallen. Da in diesen Gebieten bei nativen Faserzellulosen mit den Polymerisationsgraden die Festigkeiten abnehmen, bzw. die Faserstruktur schließlich selbst verlorengeht, stehen offenbar die methoxylabspaltenden Substanzen mit dem Faseraufbau in direkter Beziehung. — Es bestehen weiter gewisse Zusammenhänge zwischen der fortschreitenden Faserschädigung und der Abnahme der Methoxylwerte in den Kettenlängenfraktionen. Bei einem Waschversuch (Tabelle VI), bei dem ein in Kette und Schuß gleichartiges Baumwollgewebe ununterbrochen bei 95° C 385 Stunden in einer Waschflotte, die pro Liter 0,5 g Soda und 1 g Kernseife enthielt, gewaschen worden war, ergaben die Kettfäden durchweg niedrigere Methoxylwerte als die Schußfäden. Tatsächlich waren bei dem Waschversuch Kette und Schuß verschieden stark angegriffen worden. Die heterogene Verteilung methoxylabspaltender Fremdstoffe in den Faserzellulosen bzw. ihre Abnahme bei Faserschädigungen ließen es uns wünschenswert erscheinen, besondere chemische Reaktionen zur Kennzeichnung und Bestimmung der Fremdgruppen ausfindig zu machen. — Da in den technischen Holzzellstoffen stets geringe Reste von Ligninsubstanzen vorhanden sind, zogen wir vorerst solche Reaktionen in Betracht, die bereits zur Bestimmung von Ligninsubstanzen benutzt werden. Besonders interessant erschien

uns die Untersuchung der Halogenaufnahme der Faserzellulosen in Abhängigkeit von ihrem Methoxylgehalt. Die Chlorierung von ligninhaltigen Faserzellulosen wurde bereits von Cross[23]) und Bevan zur Bestimmung des Zellulosegehaltes benutzt. Die Aufnahme von Chlor und Brom durch Ligninsubstanzen erfolgt nach Untersuchungen von Freudenberg[24]) fast ausschließlich durch Substitution. Kürschner[25]) hingegen schließt aus seinen Untersuchungen auf das Vorhandensein von Doppelbindungen in den Ligninen und sieht die Halogenaufnahme als Additionsreaktion an. Kürschner[26]) und Wittenberger fanden weiter, daß in Zellstoffen zwischen dem Ligningehalt und der im Vakuum aufgenommenen Brommenge ein konstantes Verhältnis besteht. Während diese Autoren die Zellstoffe direkt bromiert haben, hat Tingle[27]) bereits früher eine Methode[28]) angegeben, nach welcher die Zellstoffproben mittels eines Gemisches aus Schwefelsäure und Salzsäure hydrolysiert und die Hydrolysate anschließend mit Hypobromitlösung behandelt werden. Die vom Zellstoffhydrolysat aufgenommene Brommenge, ausgedrückt in ccm n/10 Bromlösung, bezogen auf den Ausgangszellstoff, wird als Bromzahl bezeichnet.

Wir haben nun in verschiedenen gebleichten und ungebleichten Zellstoffen sowie in Linters, deren Methoxylwerte wir genau bestimmt haben, die Bromzahlen nach Tingle ermittelt (Tab. VII) und mit den Methoxylwerten (Fig. 4) verglichen. Es zeigt sich, daß zwischen den Methoxylwerten und den Bromaufnahmezahlen der Hydrolysate annähernd eine lineare Beziehung besteht. Es kann daher aus den Bromaufnahmewerten auf die Methoxylwerte der Zellstoffe zurückgeschlossen werden.

Die Bromaufnahme der ungebleichten und gebleichten Zellstoffe entspricht pro Methoxylgruppe etwa 2 Atomen Brom. Es handelt sich möglicherweise um die Bromanlagerung an eine Doppelbindung, die durch Abspaltung von 1 Molekül Wasser aus den Fremdgruppen durch die Säurewirkung bei der Hydrolyse des Zellulosematerials entstanden sein kann. Für Linters errechnet sich aus den Versuchsergebnissen ein

Tabelle VII.

Zellstoffe ungebleicht	Durchschnitts-Methoxylwert Proz.	Bromaufnahme nach Tingle	
		Bromzahl	% Brom
466	0,857	5,85	4,68
448	0,748	5,23	4,18
483	0,507	3,20	2,56
467	0,480	3,50	2,80
349	0,371	2,78	2,22
344	0,373	2,50	2,20
342	0,365	2,51	2,01
410	0,332	2,40	1,92
477	0,326	2,39	1,91
Zellstoffe gebleicht			
Z A	0,196	1,33	1,06
S 1	0,163	0,99	0,79
466	0,117	0,66	0,53
5314	0,104	0,74	0,59
Linters gebeucht	0,114	0,44	0,35

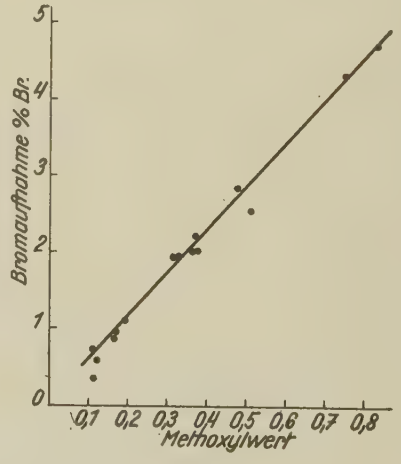


Fig. 4

etwas geringerer Wert. Der Grund dafür dürfte weniger in einem anderem Verhalten, sondern darin zu suchen sein, daß Linters unter den Bedingungen der Methode von Tingle nicht völlig hydrolysiert werden. Es bleiben stets, und zwar auch bei mehrfach erhöhter Hydrolysierdauer, gewisse widerstandsfähige Anteile der ursprünglichen Fasern ungelöst zurück. Ähnlich verhalten sich auch manche Zellstoffe. Diese Befunde erschienen uns auffällig und wir haben daher die Hydrolysierrückstände näher untersucht. Sie zeigten bei der Methoxylbestimmung Werte, die beträchtlich über den Durchschnittswerten der Ausgangsstoffe lagen. Die Werte stimmten andererseits annähernd mit den Methoxylwerten überein, die in den Fraktionen mit den höchsten Polymerisationsgraden der gleichen Stoffe gefunden worden waren. Ein Beispiel zeigt die Tabelle VIII.

[23]) C. F. Cross und E. J. Bevan, J. chem. Soc. London **55**, 199 (1889).
[24]) K. Freudenberg, W. Belz und Chr. Niemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1554 (1929).
[25]) K. Kürschner, Zellstoff-Faser **13**, 1 (1936).
[26]) K. Kürschner und K. Wittenberger, Papierfabrikant **37**, Techn.-wiss. Teil **285**, 297 (1939).
[27]) A. E. Tingle, Ind. Engng. Chem. **14**, 40 (1922).
[28]) R. Sieber, Die Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Industrie **1943**, 346.

Tabelle VIII.

Methoxylwert des Ausgangsstoffes	Nichthydrolisierter Rückstand	Methoxylwert des Rückstandes	
			bezogen auf die Gesamtmethoxylmenge
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
0,158	14,5	0,269	24,7

Es hat demnach bei der Hydrolyse zum Teil eine Fraktionierung in dem Sinne stattgefunden, daß die widerstandsfähigeren methoxylreichen Anteile langsamer aufgespalten wurden und daher zurückgeblieben sind. Wir sehen darin eine Bestätigung unserer früheren Befunde und einen weiteren Beweis für die heterogene Natur der natürlichen Faserzellulosen. Es sind Untersuchungen im Gange, die insbesondere eine Anreicherung und Aufklärung der chemisch widerstandsfähigen Fraktionen aus nativen Fasern zur Aufgabe haben.

Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen können, kurz zusammengefaßt, so ausgedrückt werden, daß in den natürlichen Faserzellulosen chemisch erfaßbare Fremdgruppen enthalten sind und daß ein gemeinsames Verteilungsprinzip in der Weise besteht, daß mit steigenden Molekülgrößen die durch abspaltbares Alkoxyl gekennzeichneten Fremdgruppen zunehmen. Aus der weiteren Tatsache, daß mit fallendem Polymerisationsgrad die Werte des abspaltbaren Methoxyls abnehmen und dem Fortschreiten dieser Abnahme in den Bereichen niederer Polymerisationsgrade die Faserfestigkeiten beschleunigt abfallen bzw. die Faserstrukturen schließlich ganz verloren gehen, schließen wir, daß die betreffenden Fremdgruppen den natürlichen Faserzellulosen mit dem chemischen und morphologischen Faseraufbau in direktem Zusammenhang stehen müssen. Als eine Bestätigung dieser Auffassung sehen wir an, daß es uns bisher weder bei Holzzellstoffen noch bei Baumwollen gelungen ist, die methoxylabspaltenden Fremdgruppen völlig zu entfernen.

Diese Befunde lassen die Frage offen, ob diese Fremdgruppen als heterogene Glieder, durch Hauptvalenzen gebunden, in den Glukoseanhydridketten selbst eingebaut sind, oder ob sie zwischen den Molekülketten als Querbrücken angeordnet oder bloß eingelagert sind. Wir haben verschiedene Zellulosen, deren Methoxylwerte genau bestimmt worden waren, in Cuoxam gelöst und aus den Lösungen durch Fällen mit Laugen regeneriert. Die Hydratzellulosen ergaben Methoxylwerte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten der Ausgangszellulosen übereinstimmten.

Eine Differenzierung der Lösungszustände in den Cuoxamlösungen wurde dabei vorläufig nicht vorgenommen und soll in weiteren Untersuchungen versucht werden. Die Werte beziehen sich auf die Gesamtmenge der gefällten Hydratzellulosen.

Tabelle IX.

Zellstoff	Methoxylwert des Zellstoffes	Methoxylwert der Hydratzellulose
	Proz.	Proz.
35/677	0,146	0,142
Z. U. 1	0,131	0,130
Z. U. 2	0,111	0,115

Zieht man in Betracht, daß auch bei der polymeranalogen Nitrierung natürlicher Zellulosefasern und der anschließenden fraktionierten Fällung der Nitratlösungen der Zusammenhang zwischen Zellulose und Fremdgruppen gewahrt bleibt, dann kann wohl ganz allgemein auf das Vorliegen chemischer Bindungen zwischen Fremdgruppen und Glukoseanhydridketten geschlossen werden. Unsere Befunde an Holzzellstoffen und Baumwollen zeigen, daß in jeder der beiden Gruppen eine charakteristische Abhängigkeit der Methoxylwerte von den Polymerisationsgraden besteht. In den einzelnen Gruppen ergeben sich aber bei den verschiedenen Materialien zahlenmäßige Unterschiede in der Weise, daß gleichen Polymerisationsgraden verschiedene Methoxylwerte zukommen. In den Diagrammen (Fig. 1, 2, 3) zeigt sich dies dadurch, daß in den einzelnen Gruppen Scharen ähnlich verlaufender, aber gegenseitig verschobener Linienzüge auftreten. Bei den Baumwollen ergeben sich bei Polymerisationsgraden über etwa 500 mit zunehmenden Methoxylwerten ansteigende, annähernd parallele Gerade, deren unterste gut gebleichter Baumwolle zukommt, während die höher liegenden weniger oder ungebleichten Baumwollen angehören. Diese Erscheinung wird von uns so gedeutet, daß in den pflanzlichen Zellwänden mindestens zwei verschiedene Typen von alkoxylabspaltenden Stoffen zugegen sind, von welchen die eine mit einem schichtenförmigen übermolekularen Bauprinzip, die andere mit dem Molekülaufbau der Zellulose in Zusammenhang gebracht werden kann. Während ein erheblicher Teil der Fremdgruppen mit den Zellulosemolekülen verknüpft sein dürfte, ohne diesen aber selbst anzugehören, kann es sich bei den in gebleichten Baumwoll-Linters aufgefundenen Fremdgruppen um solche handeln, die am Aufbau der Zellulosemolküle selbst beteiligt sind. Es erscheint bemerkenswert, daß in den Diagrammen (Figur 1 und 3) die Neigung der Linienzüge gegen die Horizontalachse bei weitgehend aufgeschlossenen

und gebleichten Holzzellstoffen (b, c) und bei gebleichten Baumwollen annähernd gleich groß ist. Wir haben aus den Werten der von uns untersuchten gebleichten Baumwoll-Linters für verschiedene Polymerisationsgrade die Anzahl der Glukosereste pro Methoxylgruppe berechnet. Durch Interpolieren im Bereich vom Polymerisationsgrad 1200—2800 ergeben sich die in Tabelle X zusammengefaßten Werte. Diese vermitteln eine annähernde Vorstellung von der Fremdgruppenverteilung in den untersuchten Linters. Die für die Zellulosechemie interessante Frage, ob es sich dabei um eine für natürliche Faserzellulosen allgemein gültige Beziehung handelt, oder ob Unterschiede bestehen, die durch verschiedene Herkunft und Behandlung der Materialien bedingt sind, soll durch weitere bereits laufende Untersuchungen klargestellt werden.

Tabelle X
(gebleichte Baumwoll-Linters).

Polymerisationsgrad	Methoxylwert Proz.	Glukosereste pro Methoxylgruppe (Glukosezahl)
1200	0,100	191,4
1600	0,130	147,2
2000	0,163	117,4
2400	0,200	95,7
2800	0,228	84,0

Mit fallendem Polymerisationsgrad nimmt die Zahl der Glukosereste pro Methoxylgruppe zu, und es errechnet sich für die in Frage stehenden Linters, daß bei einem Polymerisationsgrad von etwa 500 die Anzahl der Glukosereste pro Methoxylgruppe (Glukosezahl) und der Polymerisationsgrad annähernd übereinstimmen. Es deutet dies darauf hin, daß die Hauptmenge der mit der Größenänderung der Zellulosemoleküle in Beziehung stehenden Fremdgruppen nicht den Glukoseanhydridketten selbst angehören kann, und wir vermuten, daß es sich dabei um Gruppen handelt, die benachbarte Ketten miteinander verbinden. Es erscheint uns denkbar, daß in den natürlichen Faserzellulosen Bündel aus gleichlaufenden Glukoseanhydridketten vorliegen, die sich in der Kettenlängsrichtung gegenseitig übergreifen und die in größeren Intervallen durch Fremdgruppen valenzmäßig miteinander verbunden sind. Derartige Gebilde, die wir uns von spindelförmiger Gestalt denken, wären als Makromoleküle besonderer Art zu betrachten und müßten aus statischen Gründen größere Festigkeiten und Längen erreichen, sowie weniger zur Verknäuelung neigen als allseits bewegliche einkettige Fadenmoleküle. Die Länge der Glukoseanhydridketten könnte dabei wesentlich kleiner als die Gesamtmolekülläge sein. Wir möchten solche Makromoleküle zum Unterschied von den einkettigen als Kettenbündelmoleküle bezeichnen. Diese würden eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von Stöckly[29]) entwickelten Begriff des Zellulosekettenmischkörpers haben, sich von diesem aber grundlegend durch die gegenseitige valenzmäßige Verknüpfung der Ketten unterscheiden. Die Kettenbündelmoleküle könnten unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der Gesamtmolekülläge zu den Querschnitten entsprechend groß ist, als elastische, stabförmige Gebilde betrachtet werden, und wir könnten uns vorstellen, daß die Beziehungen des Viskositätsgesetzes von H. Staudinger darauf anwendbar sind. Möglicherweise sind gewisse Abweichungen der Km-Konstanten, die bei Holzzellstoffen von H. Staudinger[30]) und Husemann festgestellt worden sind, auf das Vorliegen mehrkettiger Makromoleküle zurückzuführen. Im Vergleich zu den einkettigen Fadenmolekülen müßten die Kettenbündelmoleküle eine höhere chemische Widerstandsfähigkeit besitzen. Dies folgt aus der Überlegung, daß bei den einkettigen Molekülen jeder Kettenbruch zur Molekülkürzung führen muß, während bei den mehrkettigen Molekülen eine Molekülverkleinerung das Abreißen sämtlicher Einzelketten erfordern müßte. Die Zahl der Einzelketten pro Gesamtmolekülquerschnitt könnte an sich gering, im übrigen aber von der Dichte der Querbrücken in dem Sinne abhängig sein, daß in den hochmolekularen Anteilen, die durch einen höheren Gehalt an Fremdgruppen gekennzeichnet sind, die Zahl der Ketten vermehrt ist. Die Querverbindung der Ketten in kürzeren Zwischenräumen müßte eine höhere Stabilität des Gesamtmoleküls, eine größere Gesamtlänge desselben, sowie eine erhöhte chemische Widerstandsfähigkeit bedingen. Da in natürlichen Faserzellulosen an sich nur geringe Anteile an Fremdgruppen vorhanden sind, könnte man sich den Molekülaufbau und die Querverbindung der Einzelketten so denken, daß die Brückenglieder in entsprechend großen Zwischenräumen angeordnet sind und daß bei einer Querspaltung des Gesamtmoleküls die Einzelketten nicht unbedingt an den gleichen Stellen, sondern an beliebigen Orten der Ketten zwischen den Querbrücken abreißen. An der Molekülbruchstelle ergeben sich dann keine Spaltebenen. Die ungleich langen Reste der Einzelketten ragen ungeordnet aus den Enden der gebildeten Spaltmoleküle hervor und bilden besonders reaktionsfähige Zonen, in welchen Umsetzungsreaktionen und Lösevorgänge bevorzugt vor sich gehen könnten. Auch die Molekülängsspaltung unter

[29]) J. J. Stöckly, Kolloid-Z. **105**, 190 (1943).
[30]) H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29**, 534 (1941).

Aufbrechen von Querbrücken könnte bevorzugt an diesen Stellen einsetzen. Derartige Zonen ungeordneter Kettenanteile müßten auch in den natürlichen Faserzellulosen von Natur aus vorhanden sein. Insbesondere könnte man sich vorstellen, daß die durch Quervalenzen verbundenen, dicht gepackten Abschnitte der Einzelketten mit den kristallinen Zelluloseberéichen, die darüber hinausragenden ungeordneten Kettenreste mit den amorphen Bereichen übereinstimmen. Der Aufbau der Faserzellulosen würde dann nicht nur mit den Längen der Glukoseanhydridketten, sondern weiter auch mit der Dichte der Querverbindungen in Beziehung stehen. Die Glukoseanhydridketten können möglicherweise in Wirklichkeit weit kürzer sein, als auf Grund der gemessenen Viskositäten bisher angenommen wurde. Bei den Viskositätsbestimmungen wird unserer Auffassung nach bloß die durchschnittliche Gesamtmoleküllänge erfaßt, die aber nicht unbedingt mit der Länge der Glukoseanhydridketten übereinstimmen muß.

Für die Zellulosemakromoleküle würde sich nach den obigen Ausführungen ein zweifaches Bauprinzip ergeben, das durch Längsketten und Querbrücken differenziert wäre. Die kettenbrechenden und brückenspaltenden Reaktionen könnten dementsprechend auch einen verschiedenen Chemismus zeigen. Diese Vorstellungen vom Aufbau und den Eigenschaften von Kettenbündelmolekülen würden in vielfacher Hinsicht das Verhalten der natürlichen Faserzellulosen, sowie weiter auch unsere Befunde erklären, daß die hochmolekularen, widerstandsfähigeren Zellulosefraktionen höhere Anteile charakteristischer Fremdstoffe enthalten als die niedermolekularen. Wir behalten uns vor, die Möglichkeiten und Aussichten, die die Annahme derartiger heterogener Makromoleküle in den natürlichen Faserzellulosen für die Zellulosechemie bietet, eingehend in einer folgenden Mitteilung zu diskutieren.

Wie bereits dargelegt wurde, folgern wir aus unseren Untersuchungen, daß neben den am Aufbau der Zellulosemakromoleküle selbst beteiligten Fremdgruppen in den pflanzlichen Zellwänden weitere, durch die Methoxylbestimmung erfaßbare Fremdsubstanzen vorhanden sind, die mit den Zellulosemolekülen wohl chemisch verbunden sein können, im übrigen aber den Bereichen zwischen den Zellulosemakromolekülen angehören dürften. Es erscheint auffällig, daß bei Polymerisationsgraden unter etwa 400, bei welchen bei den natürlichen Faserzellulosen eine starke Abnahme der Faserfestigkeiten und schließlich Zerstörung der biologischen Faserstruktur erfolgen, gleichzeitig ein jähes Abfallen der die Fremdgruppen anzeigenden Methoxylwerte einhergeht. Wir deuten dies so, daß der Faserzerfall als übermolekulare Erscheinung außer vom eigentlichen Abbau der Zellulosemakromoleküle hauptsächlich von der Entfernung der zwischenmolekularen Fremdgruppen abhängig ist. Möglicherweise spielen dabei auch gewisse Fremdhautsysteme, die von verschiedenen Forschern als Bestandteile der Zellwände angenommen werden, eine Rolle. Das Vorhandensein widerstandsfähiger, wenn auch äußerst dünner Fremdhäute würde eine weitere Erklärung für die guten mechanischen Eigenschaften natürlicher Fasern und das unterschiedliche Verhalten der Zellwandbestandteile bei den Lösungs- und Umsetzungsvorgängen bilden. Letzteres scheint uns die Möglichkeit zu geben, die reaktionsträgen, widerstandsfähigen Anteile, die nach den bisherigen Ergebnissen die Hauptmenge der Fremdgruppen enthalten, anzureichern. Voraussichtlich ergibt sich so ein Weg, die Natur dieser Stoffe näher zu kennzeichnen. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. In den natürlichen Faserzellulosen sind Fremdgruppen enthalten, die bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure nach der Methode von Zeisel flüchtige Jodide abgeben. Diese Fremdgruppen sind mit den Glukoseanhydridketten der Zellulose chemisch verbunden, was daraus hervorgeht, daß die Fremdgruppenbindung bei der polymeranalogen Nitrierung der Faserzellulosen sowie bei gewissen Löse- und Umfällvorgängen erhalten bleibt.

2. Bei der Fraktionierung polymeranalog nitrierter Faserzellulosen finden sich die Fremdgruppen in den Fraktionen höherer Polymerisationsgrade in größeren Mengen als in den niedermolekularen. Die Verteilung der Fremdgruppen ist für die einzelnen Materialien kennzeichnend und ist bei den gebleichten Holzzellstoffen von den Aufschluß- und Bleichvorgängen abhängig. Bei den Holzzellstoffen ergeben sich kurvenmäßige Beziehungen zwischen Methoxylwerten und Polymerisationsgraden, bei den Baumwollen im Gebiete von Polymerisationsgraden über etwa 500 annähernd lineare Abhängigkeiten. Die Bestimmung der Fremdgruppenverteilung in den Kettenlängenbereichen von Zellulosematerialien ermöglicht in Ergänzung zu den analytischen Kennzahlen und der Kettenlängenverteilung (Polymolekularität) eine eindeutige Charakterisierung.

3. Bei Holzzellstoffen und Baumwollen besteht eine annähernd lineare Beziehung zwischen dem als Methoxylwert ausgedrückten Gehalt an Fremdgruppen und dem Bromaufnahmevermögen der Hydrolysate nach der Methode von Tingle in der Weise, daß einer Methoxylgruppe etwa 2 Atome Brom entsprechen.

4. In den natürlichen Faserzellulosen sind zumindest 2 Typen von chemisch gebundenen, alkoxylabspaltenden Fremdgruppen enthalten, von welchen die eine mit einem schichtenförmigen übermolekularen Bauprinzip, die andere mit dem Molekülaufbau der Zellulose in Zusammenhang gebracht werden kann. Während ein erheblicher Teil der Fremdgruppen wohl mit den Zellulosemolekülen verknüpft sein kann, diesen aber nicht selbst angehören muß, kann es sich bei den in gut gebleichten Baumwollen aufgefundenen Fremdgruppen um solche handeln, die am Aufbau der Zellulosemoleküle selbst beteiligt sind.

5. Zur Erklärung der Untersuchungsergebnisse wird der Begriff der Kettenbündelmoleküle entwickelt, deren Bauprinzip durch Glukoseanhydridlängsketten und Fremdgruppenquerverbindungen gekennzeichnet ist.

6. Der übermolekulare Aufbau der natürlichen Faserzellulosen kann so gedeutet werden, daß heterogene Zellulosemakromoleküle mittels zwischenmolekularer Fremdgruppen valenzmäßig miteinander verknüpft sind. Der Zerfall natürlicher Fasern ist dementsprechend nicht nur eine Funktion der Kürzung der Glukoseanhydridketten, sondern hauptsächlich auch einer Aufhebung von Fremdgruppenbindungen.

* * *

Fräulein Dr. I. Simmler danken wir für die Durchführung der zahlreichen Methoxylbestimmungen.

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Couette-Messungen an Viskosen.

Von H. Erbring (München). (Eingegangen am 15. Juli 1944)

Die Viskosität kolloider Lösungen wird heute vielfach als Materialkonstante zur Kennzeichnung von Ausgangsrohstoffen wie von Zwischenprodukten herangezogen und hat sich hierbei in vielen Fällen als schnell durchzuführende Analysenmethode von Vorteil erwiesen. Auch in der Praxis der Zellstoff- und Kunstfasererzeugung gelangen Viskositätsmessungen in bevorzugtem Maße zur Anwendung und sind heute in der Betriebskontrolle wie in der Forschung ein nicht zu entbehrendes methodisches Hilfsmittel. In erster Linie handelt es sich hier um Messungen des Polymerisationsgrades der Zellulose, des Verlaufs ihres Abbaues, der Regenerierung aus ihren Lösungen oder um ähnliche Probleme. Bei diesen Messungen ist es gemäß der Definition der Viskosität und der Behandlung der Lösungen entsprechend dem Newtonschen Gesetz nicht erforderlich, näheren Nachdruck auf eine Variation der Schubspannung legen zu müssen.

Aus dem Schrifttum ist nun bekannt, daß Zelluloselösungen, wie z. B. Lösungen von Zellulosexanthogenaten, bei Messungen unter verschiedenen Schubspannungen Abweichungen vom normalen Fließgesetz zeigen können[1]), die charakteristisch für Konzentration und Zustand der Zellulose sein können. Wie Philippoff und Krüger[2]) feststellten, folgt aus dem Verlauf der Fließkurven für verschiedene Zellstoffe, daß abgesehen von der unterschiedlichen Viskosität η_0 die Kurven eine größere Verschiedenheit in der Polydispersität zwar nicht erkennen lassen, daß aber andererseits ein deutlicher Einfluß der Herkunft des Zellstoffs auf die Lage der Fließkurve von Viskoselösungen besteht. Neben der Länge der Zelluloseketten sind für das Auftreten von „Strukturviskosität" sekundäre Vorgänge in der Lösung verantwortlich zu machen, die ihre Ursache haben in restlichen Einflüssen der nativen Struktur, in der Wechselwirkung zwischen einzelnen Ketten oder aber zwischen den Zelluloseketten und den Molekülen des Lösungsmittels, letzten Endes daher bedingt sein können durch die Spezifität des Zellstoffs. Es könnte daher nahe liegen, einmal genauer zu prüfen, ob die Messung der Viskosität bei verschiedenen Schubspannungen geeignet ist, als Methode zur Kennzeichnung von Zellstoffen herangezogen zu werden, ob die Fließkurve gegebenenfalls Parallelen zur „Reaktionsfähigkeit" der Zellstoffe aufweist. Wir haben derartige Untersuchungen durchgeführt und festgestellt, daß der Grad der Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz in Lösungen von Zellulosexanthogenaten zu unspezifisch ist und sich von zu vielen Nebenfaktoren als abhängig erweist, wie von Lösungsgeschwindigkeit, Art der mechanischen Behandlung u. a. in an sich gleichen Reifezuständen des Xanthogenats, so daß die erhaltenen Ergebnisse keine eindeutigen Schlüsse in dem oben erwähnten Sinne zulassen. Zwar lassen sich die Zellstoffe gemäß der Lage ihrer Fließkurven in bestimmte Reihenfolgen einordnen. Diese sind jedoch nicht

[1]) R. O. Herzog und R. Gaebel, Kolloid-Z. **35**, 193 (1924).

[2]) W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 827 (1937); W. Philippoff und H. E. Krüger, Kolloid-Z. **88**, 215 (1939).

eindeutig genug, als daß sie als zuverlässige Kriterien zur Beurteilung der Zellstoffe herangezogen werden könnten. Da die in dem Couette-Apparat erhaltenen Ergebnisse auch von allgemeinerem Interesse sind, soll über einige der Messungen anschließend berichtet werden.

Wir benutzten verschiedenartige Zellstoffe und stellten hieraus Viskoselösungen her, wobei die Versuchsbedingungen stets die gleichen waren (Zellulosekonzentration variabel, NaOH-Konzentration 7 Proz., CS_2 35 Proz.). Die Viskositätsmessungen wurden in einem modifizierten Couette-Apparat durchgeführt, wie er von uns in einer früheren Arbeit beschrieben worden ist[3]). Bei sämtlichen Messungen wurde zunächst abgewartet, bis eine zeitliche Konstanz der Viskosität der Viskoselösungen eingetreten war. Die hier wiedergegebenen Ergebnisse beziehen sich auf die Zellstoffe: S. V. Borregaard, Buchensulfit, Fichtensulfit, Kiefernsulfat und Strohsulfat.

Philippoff und Krüger haben Viskosen verschiedener Zellstoffe in Kapillarviskosimetern untersucht. Sie stellten fest, daß Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz bis herunter zu 2proz. Lösungen auftreten. Wir haben diese Frage ebenfalls geprüft, um damit zugleich die Verhältnisse zu ergründen, die bei Untersuchung von Viskosen im Rotationsviskosimeter angetroffen werden. Auch aus unseren Messungen folgt, daß nach Zerstörung der in der Viskose vorhandenen sekundären „mechanisch-labilen" Struktur, wie dies bei der mechanischen Beanspruchung der Viskose im Couette-Apparat geschieht, in Lösungen oberhalb 2 Proz. Zellulose Abweichungen vom genannten Gesetz auftreten. Diese untere Grenze von 1,5—2 Proz. unterscheidet sich nur unwesentlich bei Untersuchung verschiedenartiger Zellstoffe, sofern gleiche Vorreifezeiten zugrunde gelegt werden. Mit Erhöhung der Zellulosekonzentration nimmt, wie zu erwarten, der Grad der Abhängigkeit der Viskosität von der Schubspannung bzw. dem Geschwindigkeitsgefälle zu. In Fig. 1 sind einige dieser Kurven für verschieden konzentrierte Viskosen wiedergegeben. Es ist von Interesse zu ersehen, wie der Viskositätsverlauf bei höheren Konzentrationen dem η_0-Wert nach Philippoff zustrebt. Daß Viskose auch unter erheblichen Schubspannungen strukturviskos zu fließen vermag, wissen wir aus Messungen von Bredée und de Booys[4]), die Viskose beim Strömen durch die Düse untersuchten und auch hierbei den nicht Newtonschen Charakter der Lösung feststellten. Die unter technischen Spinnbedingungen aus Druckmessungen an Düsen berechneten Viskositäten von Viskoselösungen wurden als Folge der Strukturviskosität eine Zehnerpotenz und mehr niedriger als die nach der Kugelfallmethode bestimmten η_0-Werte gefunden.

Die leicht und schnell durchzuführenden Messungen im Rotationsapparat ergeben leider nicht die Möglichkeit einer Kennzeichnung und damit Begutachtung verschiedenartiger Zellstoffe, welche Frage wir prüfen wollten. Wohl unterscheiden sich die Fließkurven für verschiedene Zellstoffe, die sowohl abhängig sind von der biologischen Struktur wie von der Aufschlußart oder dem Abbaugrad des Zellstoffs, sie lassen jedoch keine rückschließende Beziehung auf die Reaktionsfähigkeit und damit auf eine Beurteilung als Kunstfaserzellstoff erkennen. Würde man Fließkurven von Viskosen als Bezugskurven zugrunde legen können, so hätte dies wegen der Leichtigkeit der durchzuführenden Messung Vorteile für betriebstechnische Prüfungen der Zellstoffe. Die verschiedene Löslichkeit der sulfidierten Produkte bei gleichen Sulfidierungsgraden kommt zwar auch in einer unterschiedlichen Viskosität der Lösungen zum Ausdruck, die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz sind jedoch auch bei konstanten vergleichbaren Versuchsbedingungen von zu vielen Nebenfaktoren abhängig, als daß sie als analytische Methode wesentliche Dienste erweisen könnte.

In der Fig. 1 sind die Winkelgeschwindigkeiten des äußeren Zylinders gegen die aus den Produkten von Umdrehungszeit mal Ablenkung

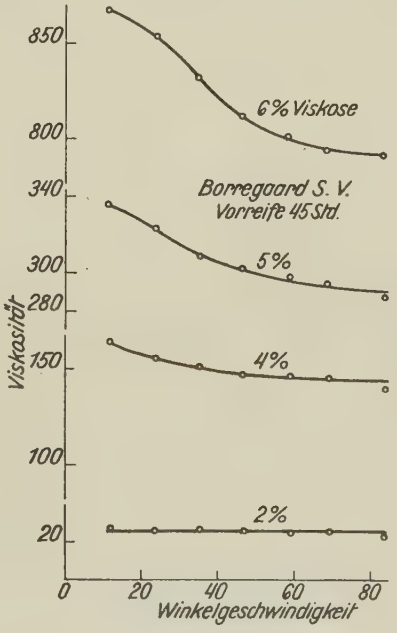


Fig. 1

[3]) H. Erbring, S. Broese und H. Bauer, Kolloid-Beih. **54**, 365 (1943).

[4]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **96**, 24 (1941).

des inneren Zylinders sich ergebenden relativen Viskositätswerte, bezogen auf eine Einheitsfadenlänge des Torsionsdrahtes von 20 cm, aufgetragen. Der Ordinatenmaßstab umfaßt mehrere Meßbereiche zum Zwecke einer übersichtlicheren bildlichen Darstellung. Wie zu erwarten, nehmen die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz mit steigender Konzentration an Xanthogenat zu. Die Messungen zeigen, daß Untersuchungen von Viskosen im Rotationsviskosimeter einen glatten Verlauf aufweisen und mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden durchaus übereinstimmen.

Bei Einwirkung von Sauerstoff auf Alkalizellulose tritt bekanntlich Abbau des Zellulosemoleküls ein. Der Abbau kann durch Viskositätsmessungen verfolgt werden. Mit zunehmender Verringerung des Polymerisationsgrades werden auch die Abweichungen der Fließkurven vom Normalverlauf schwächer, was sowohl die Folge der Kettenverkürzung als auch der Zerstörung vorhandener übermolekularer Struktureinheiten und gegebenenfalls, damit in Zusammenhang stehend, der Bindungen zwischen diesen und gewissen „Fremdsubstanzen" ist. Die Fig. 2 zeigt den Verlauf des Abbaus der Zellulose bei verschieden langer Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Alkalizellulose, gemessen an einer Viskose des verwandten schwedischen Zellstoffs im Couette-Apparat. Die obere Kurve entspricht den Viskositätswerten bei den geringsten, die untere bei den höchsten von uns benutzten Scherbeanspruchungen im Viskosimeter. Die Divergenz beider Kurven ist ein Maß für die Unterschiedswerte zwischen η_∞ und η_0. Der Abbau verläuft in der ersten Zeit schneller, bei längerer Einwirkung des Sauerstoffs langsamer. Die in den Xanthogenatlösungen noch vorhandenen strukturellen Zusammenhänge werden bei längeren Vorreifezeiten zunehmend schwächer, sie sind jedoch auch nach einer Vorreifezeit von etwa 72 Stunden, innerhalb welcher der Polymerisationsgrad noch ca. $^1/_3$ des Ausgangswertes betrug, noch immer anzutreffen. Die Ergebnisse des Abbauverlaufs von Zellstoffen geben damit einen weiteren Hinweis für eine gute und vor allem experimentell schnell zu erfassende Wiedergabe des Verhaltens von Viskoselösungen im Couette-Apparat.

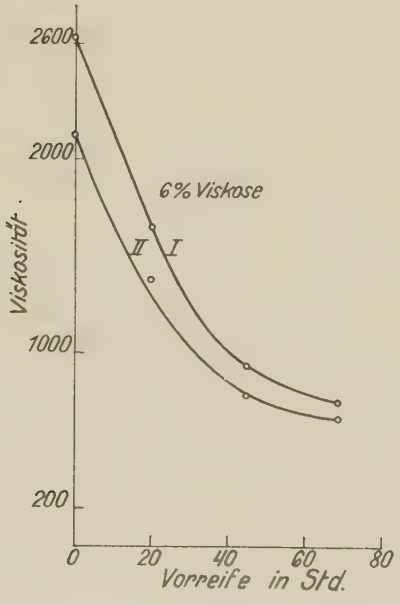


Fig. 2

In der Fig. 3 sind einige der Messungen dargestellt, die wir bei verschiedenen Zellstoffen erhalten. Die Zellstoffe lassen sich gemäß ihrer Befunde in die Reihenordnung einteilen: Borregaard S. V., Fichte (Sulfit), Kiefer (Sulfat), Buche (Sulfit), Stroh (Sulfat). Am ausgeprägtesten ist der Strukturanteil beim Borregaard S.V. und dem Kiefernsulfatzellstoff, bei letzterem trotz bedeutend geringerer absoluter Zähigkeit wahrscheinlich auf Grund der in stärkerem Maße vorhandenen „Begleitsubstanzen", die zu strukturellen Zusammenhängen in der Lösung Anlaß geben. In der Viskose aus Strohzellstoff ist eine Abweichung vom H. P.-Gesetz nur mehr in untergeordnetem Maße vorhanden. Alle Messungen beziehen sich auf eine gleiche Vorreifezeit von 45 Stunden.

Der übermolekulare Aufbau der Zellulose und

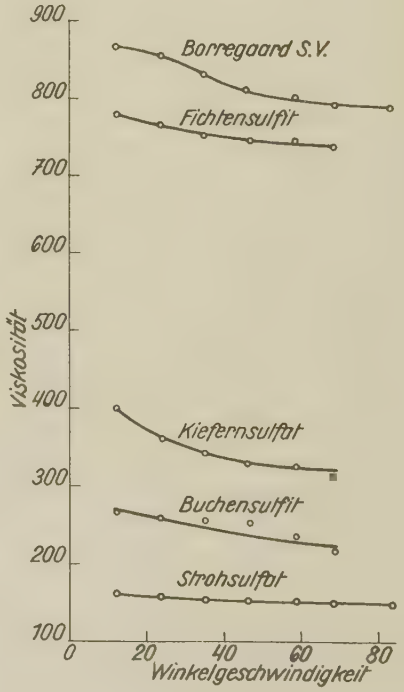


Fig. 3

die Möglichkeit seines Fortbestehens auch in Lösung ist oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Auch die im Couette-Apparat festgestellten Abweichungen vom normalen Fließverlauf können im wesentlichen auf derartige übermolekulare Zusammenhänge mit zurückgeführt werden, da sie bei Zellstoffen trotz annähernd gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades sehr verschieden auftreten können. In dieser Hinsicht sind Couette-Messungen daher zugleich geeignet, zur Klärung dieser Fragen mit herangezogen zu werden.

Zusammenfassung.

In einem Couette-Viskosimeter werden Messungen an Viskosen aus verschiedenen Zellstoffen durchgeführt. Die Abweichungen vom normalen Fließgesetz sind je nach der Zellstoffart verschieden, sie werden im Verlaufe des oxydativen Abbaus der Alkalizellulose zunehmend schwächer.

Messungen an Viskosen im Couette-Apparat bei verschiedenem Schergefälle können zur Aufklärung des Strömungsverhaltens und damit gewisser übermolekularer Zusammenhänge in der Lösung mit Erfolg herangezogen werden. Genauere Beziehungen zwischen Lage der Fließkurve und Eignung der Zellstoffe waren auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht zu erkennen.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Prag.

Veränderungen der Baumwollzellulose durch Färbevorgänge.[1])

Von Kurt Brass und Walther Schreier (Prag).

(Eingegangen am 1. Juli 1944)

Aufgabe und Arbeitsplan.

Während man bis heute die Färbevorgänge durch Untersuchung der Vorgänge selbst oder durch Modellversuche aufzuklären trachtete und zum Teil auch aufgeklärt hat, sind wir jetzt an die Frage des Zustandekommens von Färbungen von einer anderen Seite herangetreten[2]). Denn daß in diesem Problem auch heute noch manches ungeklärt geblieben ist, darüber sind sich die Fachleute einig. Es wurden Untersuchungen, und zwar zunächst an Baumwollfärbungen, in der Richtung unternommen, den Zustand der Baumwollzellulose nach dem Färben (und auch nach gewissen Vorbehandlungen) kennenzulernen, um aus diesem Zustand auf etwaige Veränderungen der Zellulose während des Färbens schließen zu können. Damit ist schon gesagt, daß eine mögliche Mitbeteiligung chemischer Art der Zellulose bei dem Zustandekommen einer Färbung nicht ausgeschlossen wird. Dies ist nur natürlich, wenn man an die nahen Beziehungen der heute im Vordergrund stehenden Anschauungen über Lösungsgleichgewichte, Adsorption, Sorption und chemische Wirkung denkt. Der leitende Gedanke ist also der folgende: Geht eine bestimmte Zellulose aus einem richtig (fehlerlos) durchgeführten Färbevorgang (oder einer sonstigen damit zusammenhängenden Behandlung) unverändert hervor oder nicht?

Die Frage kann beantwortet werden, wenn man gewisse chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Zellulose vor dem Färben sorgfältig bestimmt, und die gleichen Eigenschaften der in Verwendung gestandenen Zellulose nach dem Färben (oder sonstiger Behandlung) wiederum ermittelt. Durch Vergleich der Eigenschaften der ursprünglichen Zellulose mit den Eigenschaften jener Zellulose, die dem Färbevorgang (oder sonstiger Behandlung) ausgesetzt war, muß sich, bei sachgemäßer Durchführung der Versuche, ergeben, ob das Zellulosemolekül unverändert geblieben ist. Sind die verglichenen Eigenschaften die gleichen, dann ist dies der Fall, d. h. die Zellulose ist an dem Färbevorgang lediglich als Substrat beteiligt gewesen. Weichen aber die Eigenschaften der im Färbeprozeß verwendet gewesenen Zellulose von jenen der ursprünglichen Zellulose ab, so ist die Zellulose verändert worden, und dies kann als Hinweis gelten dafür, daß sie an dem betreffenden Färbevorgang chemisch in irgendeiner Weise beteiligt war.

Die Grundbedingung für die Möglichkeit und Zuverlässigkeit dieser vergleichenden Untersuchungen ist, daß Farbstoff und Zellulose sich nach dem Färben wieder vollkommen voneinander trennen lassen, und daß diese Trennung zu keiner oder höchstens zu einer solchen unwesentlichen Veränderung führt, die in der angewandten Methode Berücksichtigung finden kann. Bei einigen Färbungen, z. B. Chrysamin K, Benzopurpurin 4B, Naphthol AS-Rot, gelingt diese Trennung einwandfrei. In den Fällen aber, wo sie nicht gelingt, müssen gewisse Faktoren, die auf die Anwesenheit des Farbstoffes zurück-

[1]) 8. Mitteilung von K. Brass, Untersuchungen über das Zustandekommen von Färbungen [7. Mitteilung siehe K. Brass und R. Smrček, Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1680 (1942)].

[2]) Näheres siehe Dissertation W. Schreier, Deutsche Technische Hochschule Prag (1939).

zuführen sind, in geeigneter Weise berücksichtigt werden. Auf diesen Grundsätzen wurde die Methodik der Untersuchung aufgebaut.

Methodik. Zellulose.

Zur Kennzeichnung der Eigenschaften von Zellulosen können ihre Lösungen in Kupfertetrammin-hydroxyd [Schweizers Reagens[3]), im folgenden kurz Kupferamminlösung genannt] verwendet werden. Diese Lösungen sind bekanntlich optisch aktiv und diejenigen von chemisch abgebauten Zellulosen zeigen niedrigere Drehwerte als jene von Zellulose. Die Unterschiede der Drehwerte sind um so größer, je mehr Abbauprodukte der Zellulose beigemischt sind[4]). Man ist daher in der Lage, durch Vergleich des Drehwertes der Kupferamminlösung irgendeiner Zellulose von bestimmter Konzentration mit dem Drehwert der Kupferamminlösung einer anderen Zellulose von gleicher Konzentration zu entscheiden, ob die beiden Zellulosen gleich sind. War die eine der beiden Zellulosen einwandfrei, z. B. native, unveränderte Zellulose, die andere aber eine Zellulose, die schon einen Färbevorgang (oder eine andere damit im Zusammenhang stehende Behandlung) mitgemacht hatte, so werden allfällige Unterschiede der Drehwerte der Kupferamminlösungen gleicher Konzentration der beiden Zellulosen auf eine durch den Färbevorgang (oder die sonstige Behandlung) hervorgerufene Veränderung der Zellulose zurückzuführen sein. Man braucht nun gar nicht anzunehmen, daß diese Veränderung der Zellulose in einem chemischen Abbau besteht, wie ein solcher z. B. bei dem Angriff der Zellulose durch verdünnte Säuren eintreten und zur Bildung der sogenannten Hydrozellulose führen kann, die bekanntlich aus einem Gemisch von unveränderter Zellulose und Zelluloseabbauprodukten besteht. Wenn aber der betreffende Färbevorgang unter einer chemischen Mitwirkung der Zellulose vor sich gegangen ist, so muß die Zellulose dabei irgendwie chemisch und irreversibel verändert worden sein. Auch der Drehwert der Kupferamminlösung einer solchen veränderten Zellulose wird dann ein anderer sein als jener der unveränderten Zellulose. Aus der Größe der Drehwertsabweichung läßt sich unter Umständen auf den Grad der Veränderung schließen.

Aber auch durch Messung der Viskosität ihrer Kupferamminlösungen kann man verschiedene Zellulosen untereinander vergleichen[5]). Schon H. Ost hatte gefunden, daß die nach Behandeln der Zellulose mit Reagenzien entstandenen abgebauten Zellulosen in Schweizers Reagens niederviskose Lösungen liefern[6]). Zu grundsätzlich gleichen Ergebnissen führten die Untersuchungen von W. H. Gibson[7]), denen allerdings eine genauere Meßtechnik zugrunde liegt. Wenn man die Viskosität der Lösungen verschiedener Zellulosen in diesem Reagens vergleichen will, so ist es zwar nötig, die Vorgänge während der Auflösung, die chemische Veränderung der gelösten Zellulose und alle Eigenarten dieser Lösung zu beachten[8]), sie spielen aber bei Vergleichen, die strenge unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden, keine ausschlaggebende Rolle. Man wird jedenfalls in sehr verdünnten Lösungen arbeiten, d. h. zur Auflösung der Zellulose einen Überschuß von Kupferamminlösung verwenden. Ferner ist darauf zu achten, daß alle Messungen mit kurz vorher frisch bereiteten Lösungen, bei der gleichen Temperatur und rasch ausgeführt werden. Denn die Viskosität einer Lösung von Zellulose in Kupferamminlösung nimmt mit der Zeit ab, weil die Zellulose in dieser Lösung bei längerem Stehen schon stark oxydativ abgebaut wird, und zwar auch bei Abwesenheit von Luftsauerstoff. Bei unseren Versuchen wurde der Luftsauerstoff nicht ausgeschaltet, so daß seine Anwesenheit wohl bei allen Versuchen sich auswirken, aber eben deshalb keinen einseitigen Einfluß nehmen konnte. Bei der Bereitung der Zelluloselösungen dagegen wurde die Lichtwirkung ausgeschaltet.

Die für die Viskositätsmessungen sowie für die Bestimmung des Drehwertes angewandten Lösungen aller Zellulosen waren vollkommen gleicher Art. Die Zellulosen wurden in Gegenwart von Kupferhydroxyd mit konzentriertem Ammoniak bis zur Lösung behandelt, wobei immer auf 1 Grundmol. Zellulose ($C_6H_{10}O_5 = 162$) 438 Mol. NH_3 zur Anwendung kamen, während der in der Kupferamminlösung der Zellulose enthaltene Komplex $[C_6H_7O_5Cu]_2[Cu(NH_3)_4]$ auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ nur 2 Mol. NH_3 verlangen würde. Daraus ist auch die Verdünnung der Lösungen zu erkennen. Für Viskositätsmessungen an Lösungen hochmolekularer Stoffe werden 0,01-proz. oder noch verdünntere Lösungen empfohlen[9]). Aber es wird auch verlangt, daß sie in Lösungen vorgenommen werden müssen, die 0,01 gd-mol.[10]) bzw. unter 0,015 gd-mol.[9]) sind.

[3]) Ed. Schweizer, 1857 Kunstseide und Zellwolle **21**, 78 (1939).

[4]) K. Hess, Chemie der Zellulose usw. (Leipzig 1928), 306

[5]) H Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 475. Dort siehe auch die angeführte Literatur.

[6]) Angew. Chem. **24**, 1892 (1911).

[7]) W. H. Gibson, J. chem. Soc. London **117**, 79 (1920).

[8]) Staudinger, l. c. 480.

[9]) Staudinger, l. c. 56 und 482.

[10]) H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3143 (1930).

Eine 0,01 gd-mol. Zelluloselösung ist 0,162 proz., während als angemessene Verdünnung, wie oben erwähnt, 0,01 proz. Lösungen empfohlen werden. Wir haben die Zelluloselösungen aus 0,5 g Zellulose (0,00308 Grundmol.) und 87,5 ccm Ammoniak (26,3 proz.) bereitet. Sie waren also 0,57 proz. bzw. 0,035 gd-mol., somit etwas konzentrierter als die im allgemeinen für Viskositätsmessungen an hochmolekularen Stoffen angewandten Konzentrationen. Da es sich aber stets um vergleichende Messungen unter jeweils gleichbleibenden Bedingungen handelte, so durften auch diese höheren Konzentrationen angewendet werden. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz[11]) werden auch in diesen Konzentrationen nicht erheblich sein und sich außerdem für alle Versuche gleichmäßig auswirken. Im übrigen kam es darauf an, von den verschiedenen Zellulosen Kupferamminlösungen herzustellen, die sich nicht nur für die Messung ihrer Viskosität, sondern auch für die Ermittlung ihres Drehwertes eigneten. Derartige Lösungen[12]) sollen zweckmäßig 0,81 proz. bzw. 0,05 gd-mol. sein. Es ergibt sich also, daß die hier gewählten Konzentrationen eine Mittelstellung einnehmen.

Als Zellulose wurde native Baumwollzellulose in Form von gebleichtem Kardenband verwendet. Sie wurde nach einem bekannten Verfahren gereinigt, und wird hier wie früher „reine Baumwollzellulose" genannt. Sie ist durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

Asche	0,075 Proz.
Kupferzahl	0,095
Stickstoff	0,0191 Proz.

Ihre 0,035 gd-mol. Lösung in Kupferamminlösung ergab die folgenden „Grundwerte":

Durchflußzeit in Sek.	164,12
Viskosität	8,126
Zähigkeit	0,0824
Drehwert	—6,52°

Die mit verschiedenen Farbstoffen gefärbte oder gefärbt gewesene oder sonstwie im Zusammenhang mit den angewandten Färbemethoden behandelte reine Baumwollzellulose wurde in der gleichen stets frisch bereiteten Kupferamminlösung gelöst, die zur Ermittlung der Grundwerte der für alle Versuche zur Verwendung gekommenen reinen Baumwollzellulose geführt hatte. Von diesen Kupferamminlösungen der verschiedenen Behandlungen unterworfen gewesenen Zellulosen mußten dann gleichfalls Durchflußzeiten, spezifische Gewichte und Drehwerte bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte für ihre Viskosität und für ihr optisches Verhalten waren schließlich mit den Grundwerten der reinen Baumwollzellulose zu vergleichen.

Färbungen von substantiven Farbstoffen.

Zur Anwendung gelangten Färbungen verschiedener Tontiefen von Benzopurpurin 4B und von Chrysamin K auf reiner Baumwollzellulose. Sie wurden nach der für diese Gruppe von Farbstoffen üblichen Färbeweise hergestellt.

Die Trennung von Faser und Farbstoff mit der Auflösung der Färbung in Schweizer-Lösung zu verbinden und den Farbstoff durch Filtration zu entfernen, erwies sich als unzweckmäßig. Nach dem Auflösen substantiver Baumwollfärbungen in Kupferamminlösung bemerkt man nämlich, daß der Farbstoff teilweise in Lösung gegangen und teilweise in der Lösung fein dispergiert geblieben ist. Dies gilt sowohl für helle als auch für dunkle Färbungen. Außerdem ist die Durchsicht im Polarisationsapparat der durch einen Glasfrittentiegel filtrierten Lösung infolge der Anwesenheit des kolloid gelösten Anteils des Farbstoffes sehr schlecht, was für die Drehwertsbestimmungen von großem Nachteil ist. Aber auch die Viskositätsmessungen mit derartigen Lösungen würden infolge der Anwesenheit des Farbstoffes für Vergleiche unbrauchbare Ergebnisse liefern. Deshalb mußte die Trennung von Faser und Farbstoff auf anderem Wege durchgeführt werden. Sie wurde erreicht durch Abziehen des Farbstoffes mit Hilfe von Pyridin.

Das Abziehen erfolgte in einer Soxhlet-Apparatur, also bei etwa 70°. Chrysamin wurde von der Faser vollständig, Benzopurpurin dagegen bis auf einen kleinen Rest abgezogen. Im letzteren Fall verbleiben nach der Behandlung schwach rosa Färbungen, die sich untereinander nur wenig unterscheiden, trotzdem die ursprünglichen Färbungen mit 1, mit 3 und mit 5 Proz. Farbstoff hergestellt waren.

Um festzustellen, ob die Zellulose bei dieser Behandlung Pyridin aufnimmt, mußte der Stickstoffgehalt der Zellulosen geprüft werden, die der Einwirkung von Pyridin ausgesetzt waren. Der Stickstoffgehalt der reinen Baumwollzellulose hatte durch die Behandlung mit Pyridin um nur 0,0035 Proz. zugenommen. Dies zeigt zwar, daß die Zellulose Pyridin aufgenommen hat, es durfte aber als unwesentlich vernachlässigt werden. Führt man nämlich die festgestellte Erhöhung des Stickstoffgehaltes der Zellulose auf von ihr festgehaltenes Pyridin zurück[13]), so entspricht sie einer Menge von

[11]) J. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2027 (1930) und H. Staudinger, l. c. 188.

[12]) Hess, l. c. 304.

[13]) H. Staudinger und W. Döhle, J. prakt. Chem. **161**, 219 (1942). Ob es sich bei dieser Auf-

0,0197 Proz. Pyridin. Daraus errechnet sich, daß auf 1 gd-mol. Zellulose nur 0,0004 Mol. Pyridin anwesend sind.

Weiterhin mußte untersucht werden, ob die Behandlung mit Pyridin nicht zu einer solchen Veränderung der Zellulose führt, die die Grundwerte ihrer Lösung in Kupferamminlösung beeinflußt. Tatsächlich macht sich ein solcher Einfluß bemerkbar, wie aus der folgenden Zusammenstellung (Reihe I)[14]) ersichtlich ist.

Reihe I.

	Pyrzell.	r. Bwzell.	Differenz(d)
Sp	0,9224	0,923	—
Dz	160,65	164,12	3,47
V	7,953	8,126	0,173
Z	0,0806	0,0824	0,0018
Dw	—6,54°	—6,52°	0,02°

Die Unterschiede (Differenz d) zeigen eine Erniedrigung der Viskosität und eine Änderung des Drehwertes. Die Zellulose hat also durch die geschilderte Behandlung mit Pyridin eine Veränderung erlitten. In der folgenden Reihe III dient d als Korrektur.

Nach der mit Hilfe von Pyridin erreichten Trennung von Faser und Farbstoff wurde die Faser in der Kupferamminlösung aufgelöst und die Viskosität und der Drehwert dieser Lösungen geprüft. Die Ergebnisse sind zu entnehmen aus der Reihe II. Der Pyrzell. gegenüber ist praktisch keine Änderung der Werte festzustellen. Dagegen sind Änderungen gegenüber der r. Bwzell. eingetreten. Da aber die Pyridinbehandlung selbst schon die Zellulose verändert, wie aus d der Reihe I zu ersehen ist, so mußten die Werte der Reihe II mit d korrigiert werden, um zu vergleichbaren Zahlen zu gelangen. Diese so berechneten Werte sind enthalten in der Reihe III, die außerdem zum Vergleich auch die Grundwerte enthält.

Daher bilden die Grundlage zur Beurteilung der eingangs aufgeworfenen Frage die Zahlen der Reihe III. Den Grundwerten gegenüber vollkommen unverändert erscheint nur die Zellulose nach der 1proz. Färbung, sowohl von Benzopurpurin als auch von Chrysamin. Untereinander gleich geblieben sind die Zellulosen nach der 3proz. und nach der 5proz. Färbung beider Farbstoffe. Den Grundwerten gegenüber aber erkennt man eine geringe Erniedrigung der Durchlaufzeit, der relativen Viskosität und der absoluten Zähigkeit und außerdem eine Änderung des Drehwertes der Lösungen der Zellulosen nach 3- und 5proz. Färbungen. Im Drehwert tritt auch zwischen den Lösungen der Zellulosen dieser beiden Färbungen ein Unterschied auf. Außerdem sind geringe Unterschiede festzustellen, je nachdem ob die Zellulose mit Benzopurpurin oder mit Chrysamin gefärbt war. So kommt man für die Beurteilung des Zustandekommens der Färbungen von substantiven Farbstoffen zu dem Schluß, daß bei 1proz. Färbungen (die tatsächlich nur 0,75 proz. sind, siehe später) die Zellulose chemisch noch nicht beteiligt ist. Bei Färbungen aber, die mit mehr Farbstoff hergestellt wurden, scheint die Zellulose in geringem Maße chemisch mitzuwirken. Dabei ist es interessant, daß dieses chemische Eingreifen der Zellulose von dem Aufbau des Farbstoffes abhängig ist: Denn die Durchlaufzeiten und die relativen Viskositäten der Lösungen der Zellulose nach der 5proz. (tatsächlich nur 2,8proz.) Färbung von Chrysamin sind niedriger als die entsprechenden Werte nach der 5proz.

Reihe II.

	r.Bwzell.	Pyrzell.	Färbung mit Pyridin abgezogen 1proz.	3proz.	5proz.
			Benzopurpurin		
Sp	0,923	0,922	0,922	0,922	0,922
Dz	164,12	160,65	160,63	160,45	160,44
V	8,126	7,953	7,952	7,943	7,943
Z	0,0824	0,0806	0,0806	0,0805	0,0805
Dw	—6,52°	—6,54°	—6,54°	—6,58°	—6,62°
			Chrysamin		
Sp	0,923	0,922	0,923	0,923	0,922
Dz	164,12	160,65	160,65	160,54	160,30
V	8,126	7,953	7,953	7,948	7,936
Z	0,0824	0,0806	0,0807	0,0806	0,0805
Dw	—6,52°	—6,54°	—6,56°	—6,58°	—6,62°

Reihe III. (Berechnete Werte) Färbung.

	Differenz	r.Bwzell.	1proz.	3proz.	5proz.
			Benzopurpurin		
Sp	—	0,923	0,922	0,922	0,922
Dz	3,47	164,12	164,10	163,92	163,91
V	0,173	8,126	8,125	8,116	8,116
Z	0,0018	0,0824	0,0824	0,0822	0,0822
Dw	0,02°	—6,52°	—6,52°	—6,56°	—6,60°
			Chrysamin		
Sp	—	0,923	0,923	0,923	0,922
Dz	3,47	164,12	164,12	164,01	163,77
V	0,173	8,126	8,126	8,121	8,109
Z	0,0018	0,0824	0,0824	0,0824	0,0823
Dw	0,02°	—6,52°	—6,54°	—6,56°	—6,60°

nahme um eine „Inklusion" von Pyridin bzw. um eine so entstandene Pyridinzellulose aus der Gattung der „Inklusionszellulosen" handelt, bleibe dahingestellt.

[14]) Die Bedeutung der in dieser und in den noch folgenden Meßreihen angewendeten Abkürzungen siehe im Versuchsteil S. 18. Die mit Pyridin behandelte reine Baumwollzellulose („r. Bwzell.") wird abgekürzt „Pyrzell." bezeichnet.

(2,8proz.) Färbung von Benzopurpurin. Die Drehwerte sind allerdings in beiden Fällen gleich geblieben. Zusammenfassend ergibt sich für die hier untersuchten Färbungen substantiver Farbstoffe auf reiner Baumwollzellulose ein Bild, das den Anschauungen von G. von Georgievics, d. h. seiner Sorptionstheorie[15]) entspricht. Bis zu 1proz. Färbungen würde demnach der substantive Farbstoff in der Zellulosefaser gelöst, also homogen verteilt sein, bei höherprozentigen Färbungen aber tritt unter der chemischen Wirkung der Zellulose Adsorption ein.

Färbungen von Küpenfarbstoffen.

Zur Anwendung gelangten Färbungen verschiedener Tontiefen von Indanthrenblau RSN und von Indanthrengelb G auf reiner Baumwollzellulose.

Da diese Färbungen durch kein praktisch brauchbares Mittel in Farbstoff und Faser zerlegt werden können, so wurden sie unmittelbar in Kupferamminlösung gelöst. Die Farbstoffe sind in Kupferamminlösung vollkommen unlöslich. Man durfte erwarten, sie durch Filtrieren von der Zelluloselösung trennen zu können. Die Filtration gelingt aber nur mit so geringen Lösungsvolumina, wie sie für die Drehwertsbestimmung gebraucht werden. Beim Filtrieren größerer Mengen, die man für Viskositätsmessungen benötigt, tritt bald Verstopfung der Frittenporen ein. Daher wurde die Viskosität der nicht filtrierten Kupferamminlösung der Färbung (Lösung 1), in der also der Farbstoff dispergiert war, zunächst direkt bestimmt. Die folgende Reihe IV enthält diese Bestimmungen für die Lösungen 1 der 1-, 2-, 4- und 6proz. Färbungen von Indanthrenblau und von Indanthrengelb.

Die Zahlen dieser Reihe IV aber können noch nicht die Grundlage für eine endgültige Beurteilung bilden, weil die in den Lösungen 1 dispergierten Farbstoffe die Viskosität erhöhen. Dieser Einfluß muß in einer Korrektur Berücksichtigung finden.

Reihe IV (Lösungen 1).

	r.Bwzell.	1proz.	2proz.	4proz.	6proz.
			Indanthrenblau		
Sp	0,923	0,922	0,923	0,922	0,922
Dz	164,12	165,88	155,88	147,97	144,62
V	8,126	8,212	7,717	7,326	7,159
Z	0,0824	0,0833	0,0783	0,0743	0,0726
Dw	—6,52°	—7,07°	—7,15°	—7,25°	—7,28°
			Indanthrengelb		
Sp	0,923	0,922	0,922	0,922	0,923
Dz	164,12	161,92	154,05	145,76	141,58
V	8,126	8,016	7,627	7,216	7,012
Z	0,0824	0,0813	0,0774	0,0732	0,0711
Dw	—6,52°	—7,14°	—7,20°	—7,25°	—7,27°

[15]) G. von Georgievics, Mh. Chem. **33**, 57 (1911); Chemiker-Ztg. **38**, 445 (1914); Z. physik. Chem. **68**, 471 (1910).

Dazu war es nötig, die Farbstoffe in einer Lösung zu dispergieren, deren Viskosität im Bereich der Viskositäten der verschiedenen Lösungen 1 lag. Als Vergleichslösung bewährte sich eine Mischung von Glyzerin und Kupferamminlösung, zu der die entsprechende Farbstoffmenge in geeigneter Weise hinzugefügt wird (Lösungen 2). Weiterhin mußte die genau gleich zusammengesetzte Glyzerin-Kupferamminlösung ohne Farbstoff hergestellt werden (Lösung 3). Vergleicht man nun die Lösungen 2 — in denen jeweils nur so viel Farbstoff dispergiert ist, als in einer 1-, 2-, 4- bzw. 6proz. Färbung auf 0,5 g Zellulose enthalten ist (siehe später) — mit jenen der farbstofffreien Lösung 3, so ergeben sich Unterschiede der Durchlaufzeit, der Viskosität und der Zähigkeit. Die folgende Reihe V zeigt dies.

Reihe V (Lösungen 2 und 3).

	Lösung 3	Lösung 2			
		Indanthrenblau (Farbstoff in einer			
		1proz.	2proz.	4proz.	6proz. Färbung)
Sp	1,122	1,122	1,122	1,123	1,123
Dz	159,68	163,18	166,20	168,88	170,48
V	7,905	8,078	8,228	8,360	8,442
Z	0,0976	0,0997	0,1016	0,1032	0,1042
		Indanthrengelb (Farbstoff wie oben)			
Sp	1,122	1,122	1,122	1,122	1,122
Dz	159,26	164,32	168,58	172,92	173,28
V	7,884	8,135	8,345	8,560	8,578
Z	0,0973	0,1004	0,1030	0,1057	0,1059

Diese Unterschiede sind auf die Anwesenheit der Farbstoffe zurückzuführen. Sie nehmen zu mit der Zunahme der Menge des betreffenden Farbstoffes. Außerdem sind die Unterschiede aber auch abhängig von der Art des Farbstoffes. Sie sind, wie die Reihe V ergibt, in den das Indanthrengelb enthaltenden Lösungen etwa 1,4mal größer als in den das Indanthrenblau enthaltenden Lösungen 2. Diese letztere Erscheinung war nicht ohne weiteres zu erwarten und wird der Ausgangspunkt einer späteren Untersuchung sein.

Da somit durch die Unterschiede der Reihe V der Einfluß der Farbstoffe auf die Viskositätseigenschaften einer mit der Lösung 1 gleich viskosen Lösung zahlenmäßig festgelegt ist, so werden die Unterschiede nunmehr zur Korrektur der Werte der Reihe IV benützt, um zu vergleichbaren Zahlen zu gelangen. Es müssen die Unterschiede aus V jetzt abgezogen werden. Diese so berechneten Werte sind enthalten

in der Reihe VI, die zum Vergleich auch die Grundwerte enthält.

Reihe VI (berechnete Werte).

	r.Bwzell.	1proz.	2proz.	4proz.	6proz.
		Indanthrenblau RSN (Färbung)			
Sp	0,923	0,922	0,923	0,922	0,922
Dz	164,12	162,38	149,36	138,77	133,82
V	8,126	8,039	7,394	6,871	6,622
Z	0,0824	0,0812	0,0743	0,0687	0,0660
Dw	—6,52°	—7,07°	—7,15°	—7,25°	—7,27°
		Indanthrengelb G (Färbung)			
Sp	0,923	0,922	0,922	0,922	0,923
Dz	164,12	156,86	145,73	132,10	127,56
V	8,126	7,765	7,166	6,540	6,318
Z	0,0824	0,0782	0,0717	0,0648	0,0625
Dw	—6,52°	—7,14°	—7,20°	—7,25°	—7,27°

Für die Beurteilung des Zustandekommens der Färbungen von Küpenfarbstoffen bietet die Reihe VI deutliche Hinweise. Man erkennt ein auffallendes Absinken der Viskosität der Lösungen der Zellulosen, und zwar sowohl nach Indanthrenblaufärbungen als auch nach Indanthrengelbfärbungen. Dieses ist im letzteren Fall besonders stark. Greift man als Beispiel die Durchflußzeiten (Dz) heraus, so findet man für die Zellulose aus der 1proz. Indanthrenblaufärbung Dz = 162,38, aus der 6proz. Dz = 133,82 und für die Zellulose aus der 1proz. Indanthrengelbfärbung Dz = 156,86, aus der 6proz. Dz = 127,56! Dem gegenüber steht Dz = 164,12 als Grundwert der reinen Baumwollzellulose. Parallel damit läuft eine nicht unbeträchtliche Änderung des Drehwertes in beiden Fällen. Diejenige der Lösung der Zellulose nach der 1- und 2proz. Färbung von Indanthrengelb ist etwas größer als jene der Lösung der Zellulosen aus den gleichen Färbungen von Indanthrenblau. Nun ist früher gezeigt worden[16]), daß die Leukoverbindung von Indanthrenblau bis zu 0,9proz. Färbung, jene von Indanthrengelb bis zu 0,47proz. Färbung von der Zellulose gelöst werden, und daß erst bei tieferen Färbungen ein anderer Vorgang, vermutlich Adsorption, eintritt. Die oben erwähnte starke Erniedrigung von Dz spricht dafür, daß an 2—6proz. Färbungen von Indanthrenblau und an 1—6proz. Färbungen von Indanthrengelb die Zellulose chemisch beteiligt ist, und daß diese Beteiligung von der Natur des Farbstoffes abhängt. Wird nun der Vorgang bei höheren Konzentrationen der Farbstoffe als Adsorption aufgefaßt, so ergibt sich auch hier wieder eine Bestätigung der Sorptionstheorie.

Der Grad und die Art der chemischen Mitbeteiligung der Zellulose an dem Zustandekommen der Färbungen von Küpenfarbstoffen und damit die Art der chemischen Veränderung des Zellulosemoleküls darf aber aus den Ergebnissen der Reihe VI allein nicht beurteilt werden. Denn wenn man reine Baumwollzellulose mit Hydrosulfit und Ätznatron in den genau gleichen Konzentrationen und bei genau gleicher „Flottenlänge" behandelt, wie dies zur Herstellung der hier verwendeten 1—6proz. Färbungen von Indanthrenblau und Indanthrengelb geschehen ist, so ergeben die Kupferamminlösungen dieser Zellulosen, wie die nachfolgende Reihe VII zeigt, gleichfalls ein Absinken der Viskosität.

Reihe VII.

	r.Bwzell.	Behandelt mit Hydrosulfit und Ätznatron entsprechend 1proz. Färbung	2proz. Färbung	4proz. Färbung	6proz. Färbung
Sp.	0,923	0,922	0,922	9,922	0,922
Dz	164,12	161,00	156,58	151,05	143,96
V	8,126	7,970	7,751	7,487	7,127
Z	0,0824	0,0808	0,0786	0,0758	0,0728
Dw	—6,52°	—6,71°	—6,91°	—7,06°	—7,23°

Gewiß ist diese Viskositätserniedrigung beträchtlich; die Durchflußzeiten, die relativen Viskositäten und die absoluten Zähigkeiten zeigen dies deutlich. Jedoch sind die Erniedrigungen in der Reihe VI noch bedeutender. Die Drehwerte der Lösungen zeigen ebenfalls deutliche gleichmäßige Änderungen, ja bei den höchsten Konzentrationen ist die Drehwertsänderung ungefähr die gleiche wie in den Lösungen der Zellulose nach den tiefsten Färbungen. Abschließend wird also hervorzuheben sein, daß die Zellulose beim Färben mit Küpenfarbstoffen sich chemisch beteiligt, daß aber der Grad ihrer dadurch bedingten chemischen Veränderung zum Teil mitbestimmt wird durch das Färbeverfahren.

Endlich muß aber auch an eine Mitbeteiligung der Vorgänge gedacht werden, die sich bei der Oxydation der Leukofärbung (System Zellulose-Leukofarbstoff) zu der eigentlichen Färbung (System Zellulose-Küpenfarbstoff) abspielen, d. h. es erhebt sich die Frage, ob die chemische Veränderung der Zellulose in Gegenwart des Farbstoffes, wie sie aus den Unterschieden der Reihen VI und VII hervorgeht, auf diese Oxydationsvorgänge allein zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser Frage könnte erst erfolgen, wenn es gelänge, die Leukofärbung in Zellulose und Leukofarbstoff zu zerlegen. Die Kupferamminlösungen der so wiedergewonnenen Zellulose müßten dann ebenso untersucht werden wie die früheren Lösungen.

Schließlich sei noch auf die auffallende Erscheinung hingewiesen, die ein Vergleich der

[16]) K. Brass und G. Torinus, Kolloid-Z. 45, 245 (1928).

Kolonnen (1proz.) der Reihen VI und VII ergibt. Durch eine 1proz. Indanthrenblaufärbung scheint die Zellulose mehr geschont zu werden als durch die Einwirkung der alkalischen Hydrosulfitlösung allein (also ohne Farbstoff) in der der 1proz. Färbung entsprechenden Konzentration. Das wäre an sich noch nichts Auffallendes. Aber für Indanthrengelb trifft es nicht zu. Dort ergibt die Anwesenheit des Farbstoffes Viskositäts- und Drehwertsänderungen, die deutlich größer sind als bei Abwesenheit von Farbstoff.

Färbungen nach der Naphthol AS-Methode.

Zur Untersuchung gelangte eine rote Färbung, die durch Anwendung der passiven Komponente Naphthol AS (2-Oxy-naphthoesäureanilid) und der aktiven Komponente Echtrot GL-Base (o-Nitro-p-toluidin) nach den Vorschriften der Praxis hergestellt worden war. Diese Färbung, in sachgemäßer Weise ausgeführt, zeichnet sich durch hervorragende Echtheit aus („I-echt").

Die Trennung von Faser und Farbstoff (in diesem Fall ein schwer lösliches Pigment) erfolgte mit siedendem Pyridin. Die substantiven Färbungen sind durch Behandeln mit Pyridin bei etwa 70° in Faser und Farbstoff zerlegt worden, was nicht immer zu einer einwandfreien Trennung führt. Nach der Behandlung mit siedendem Pyridin aber erhält man aus der roten Naphthol-AS-Färbung die Baumwollzellulose in rein weißem Zustande zurück. Die Trennung ist also eine vollkommene.

Auch hier mußte der Stickstoffgehalt der so behandelten Baumwollzellulose ermittelt werden. Er betrug 0,0415 Proz., war also der reinen Baumwollzellulose gegenüber um 0,0224 Proz. gestiegen, während er durch Behandlung mit Pyridin bei 70° nur um 0,0035 Proz. zugenommen hatte. Die Behandlung mit siedendem Pyridin ergibt demnach eine Aufnahme von Pyridin durch die reine Baumwollzellulose im Betrag von 0,126 Mol. Pyridin auf 1 gd-mol. Zellulose, was einem Gehalt von 5,91 Proz. Pyridin entspricht[17]).

Der Einfluß, den das siedende Pyridin auf die Grundwerte der Lösungen der reinen Baumwollzellulose ausübt, ist ersichtlich aus der Reihe VIII.

Die Differenz d_1 zeigt eine beträchtliche Erniedrigung der Viskosität, sie ist fast 4mal so groß als nach der Behandlung der Zellulose mit Pyridin bei 70° (Reihe I). Die Veränderungen der Zellulose sind also jetzt gleichfalls größere. In der folgenden Reihe X dient d_1 als Korrektur.

[17]) Siehe Fußnote 13.

Reihe VIII.

	Pyrzell.	r. Bwzell.	Differenz (d_1)
Sp	0,922	0,923	—
Dz	152,70	164,12	11,42
V	7,559	8,126	0,567
Z	0,0767	0,0824	0,0057
Dw	—6,59°	—6,52°	0,07°

Nach dem Abziehen des Pigments mit siedendem Pyridin von der Faser mußte weiterhin die Kupferamminlösung dieser letzteren untersucht werden. Die Ergebnisse sind zu entnehmen aus der Reihe IX. Weil aber die Pyridinbehandlung selbst schon die Zellulose verändert (siehe Reihe VIII), so mußten die Werte der Reihe IX mit d_1 korrigiert werden, um zu vergleichbaren Zahlen zu gelangen. Diese so berechneten Werte sind enthalten in Reihe X.

Reihe IX.

	r. Bwzell.	Zellulose der mit Pyridin abgezogenen Färbung
Sp	0,923	0,922
Dz	164,12	141,56
V	8,126	7,008
Z	0,0824	0,0711
Dw	—6,52°	—6,74°

Reihe X (berechnete Werte).

	r. Bwzell.	Färbung
Sp	0,923	0,922
Dz	164,12	152,98
V	8,126	7,575
Z	0,0824	0,0768
Dw	—6,52°	—6,67°

Für die Beurteilung der Veränderungen der Zellulose in diesem Färbevorgang dient Reihe X als Grundlage. Man erkennt ein deutliches Absinken der Viskosität und eine geringe Änderung des Drehwertes. Aus diesen Abweichungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zellulose bei diesem Färbeprozeß chemisch verändert wurde, also bei dem Zustandekommen der Färbung chemisch mitbeteiligt war. Diese chemische Mitwirkung der Zellulose betrifft höchstwahrscheinlich den ersten Teil dieses Färbeprozesses, nämlich die „Grundierung" mit der passiven Komponente. Denn es ist bekannt, daß die Alkalisalze der „Naphthole AS" von Zellulose adsorbiert werden[18]). Daß die „Entwicklung", d. h. die Kupplung auf der Faser der passiven Komponente mit der aktiven

[18]) I. Rath, Textilber. **4**, 425 (1923); Dissertation E. Scheel, Universität Frankfurt 1927; W. Christ, Textilber. **11**, 447 (1930).

Komponente zu einer chemischen Veränderung der Zellulose führt, ist nicht anzunehmen. Eine sichere Entscheidung würde vielleicht herbeizuführen sein, wenn man die grundierte Faser in Zellulose und Naphthol zerlegen und die so erhaltene Zellulose in Kupferamminlösung untersuchen würde.

Beschreibung der Versuche.

1. Angewandte Zellulose.

Zur Verwendung gelangte gebleichtes Kardenband*). Seine Prüfung auf Chlor-ion ist negativ ausgefallen.

Korr. Kupferzahl nach Schwalbe[19]): 0,289.
Asche: 0,245 Proz.

Vorbereitung der Zellulose [Herstellung der „reinen Baumwollzellulose"[20])].

Rohbaumwolle müßte vor der Auflösung in Kupferamminlösung zweckmäßig mit heißem Benzol und Alkohol entfettet werden[21]). Für das verwendete gebleichte Kardenband konnte von der Entfettung abgesehen werden. Zwecks weiterer Reinigung wurde es jedoch einer Behandlung in alkalischer Lösung unterworfen, etwa in der gleichen Art, wie dies schon früher[20]) für Baumwollgarn beschrieben ist, jedoch etwas milder, da die lose Verarbeitungsstufe und der vorangegangene reinigende Bleichvorgang dies erlaubten.

120 g gebleichtes Kardenband wurden in 9 Liter einer siedenden Lösung 5 Stunden behandelt, die in einem Liter 1,3 g Ätznatron und 0,65 g kalz. Soda enthielt. Dabei wurde die Baumwollzellulose immer unter der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten. Die Lösung war ganz schwach gelbbraun. Nachher wurde abgequetscht und zweimal in 9 Liter kaltem destilliertem Wasser $^1/_2$ Stunde umgezogen. Dann wurde bei 18° während $^1/_2$ Stunde gesäuert (1,7 ccm konzentrierte Salzsäure, 36 proz., auf 1 Liter), nachher in 9 Liter kaltem destilliertem Wasser 2mal $^1/_2$ Stunde gespült und zum Schluß $^1/_2$ Stunde in derselben Menge siedendem Wasser behandelt. Die gewaschene Baumwollzellulose, die frei war von Chlor-ion, wurde dann gründlich abgedrückt und an der Luft trocknen gelassen. Die trockene Baumwollzellulose wurde in einer großen Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Dunkeln aufbewahrt.

Reine Baumwollzellulose:

Korr. Kupferzahl . . .	0,095
Aschengehalt	0,075 Proz.

Man ersieht aus dem Vergleich der Kennzahlen des ursprünglichen Kardenbandes und der reinen Baumwollzellulose, daß die durchgeführte Behandlung des Kardenbandes ihren Zweck erfüllt und zu einer weiteren Reinigung der Zellulose geführt hat.

Zum weiteren Vergleich seien die Kennzahlen einiger anderen Zellulosearten angeführt.

	Korr. Kupferzahl	Asche Proz.
Gebleichtes Kardenband .	0,289	0,245
Reine Baumwollzellulose. .	0,095	0,75
Reine Baumwollzellulose (Gronych)[20]).	0,133	0,05
Reine Baumwollzellulose (Steinhilber)[20])	0,11	0,06
(Gronych)[20])		
Normalbaumwollzellulose[22])	0,17	0,26
Mako-Baumwolle-Kalkbeuche[23])	0,16	
Mako-Baumwolle-Natronbeuche[23])	0,14	
Normal vorbereitete Mako-Zellulose[23])	0,04	
Norm. vorb. Amerika Zellulose[23])	0,27	

2. Herstellung von Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$.

Stabiles, blaues Kupferhydroxyd erhält man nach der Vorschrift von J. Habermann[24]) oder nach jener von L. Vanino und E. Engert[25]). Im wesentlichen ist nach der letzteren gearbeitet worden. 100 g eisenfreies Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) wurden in 500 ccm destilliertem Wasser heiß gelöst und die siedende Lösung tropfenweise unter stetem Rühren mit einer 5proz. Ammoniaklösung versetzt. Es scheidet sich das grüne basische Salz $7\ CuO \cdot 2\ SO_3\ 6 \cdot H_2O$ aus. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung lasurblau wird. Der grüne Niederschlag wird filtriert, gewaschen bis zum Verschwinden des Sulfat-ions, mit Wasser von 30° gut verrührt (damit sich keine Klümpchen bilden) und unter Umrühren mit 240 ccm einer 10proz. Natronlauge von gleicher Temperatur versetzt. Es ist besser, mit einem geringen Überschuß von Natronlauge zu arbeiten, da dann die Umsetzung zum Hydroxyd vollständig ist. Der Niederschlag wurde bei gewöhnlicher Temperatur dekantierend gewaschen, abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen (Phenolphthalein) und nachher noch zweimal mit Alkohol gewaschen, um die letzten Reste von Alkali vollständig zu entfernen, am Tonteller getrocknet und fein gepulvert. Das so erhaltene Kupferhydroxyd ist rein hellblau (himmelblau). Ist dies nicht der Fall, so ist im Hydroxyd Kupferoxyd anwesend, welches als dunkelbrauner oder schwarzer Rückstand hinterbleibt, sobald man das Hydroxyd in Ammoniak auflöst.

Das Kupferhydroxyd wird von verdünntem Ammoniak nur sehr wenig gelöst, löst sich aber in konzentriertem Ammoniak auf. Die Auflösung erfolgt

*) Das gebleichte Kardenband wurde von Wilhelm Brass und Söhne, Hohenstadt (March) zur Verfügung gestellt. Dafür sei an dieser Stelle der ergebenste Dank zum Ausdruck gebracht.

[19]) C. G. Schwalbe, Z. angew. Chem. **23**, 924 (1910); P. Heermann, Färberei u. Textil-chem. Untersuchungen (Berlin 1929), 42.

[20]) Dissertation E. Steinhilber, Technische Hochschule (Stuttgart 1927); K. Brass und O. Gronych, Kolloid-Z. **78**, 51 (1937).

[21]) Hess, l. c. S. 314.

[22]) Hess, l. c. S. 230, 261.

[23]) M. Robinoff, Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollzellulose (Berlin 1912), 40.

[24]) Z. anorg. allg. Chem. **50**, 318 (1906).

[25]) Chemiker-Ztg. **48**, 141 (1924).

nie in stöchiometrischen Verhältnissen[26]). Nach W. Bonsdorff[27]) ist die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniak keine Konstante, sondern wird beeinflußt von der Beschaffenheit bzw. Darstellungsweise des Hydroxyds. In einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupferhydroxyd gesättigten 20—25proz. Ammoniaklösung kommen auf 1 Mol. gelöstes Metallhydroxyd mehr als 50 Mol. Ammoniak.

3. Kupferamminlösung der Zellulose[28]).

Zur Lösung werden die entsprechenden Mengen lufttrockener Zellulose und Kupferhydroxyd in eine Glasstöpselflasche gebracht und etwas Kupferchlorür zugesetzt[29]). Letzteres verhindert den oxydativen Abbau der Zellulose während der Auflösung und der folgenden Messung. Am Anfang wird mit wenig konzentriertem Ammoniak versetzt, dabei tritt die Quellung schnell auf. Ist die Quellung weitgehend fortgeschritten, setzt man die restliche Menge Ammoniak zu, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Die Auflösung geht viel rascher vor sich, wenn man die Flasche schüttelt[30]). Wichtig ist nur, daß für jeden Versuch die Anzahl der Stöße konstant bleibt und daß der Auflösungsvorgang vor direktem Licht geschützt wird. Die Größe der Flaschen war dem Flüssigkeitsvolumen angepaßt.

Es wurden verschiedene Verhältnisse zwischen Kupferhydroxyd, Zellulose und Ammoniak gewählt und die Dauer der vollständigen Auflösung (unter Schütteln) beobachtet, um das günstigste Verhältnis der Reaktionsteilnehmer zu ermitteln. Als solches erwies sich:

0,5 g Zellulose	= 0,00308 gd-Mol.	1 gd-Mol.
0,45 g Kupferhydroxyd	= 0,00462 Mol.	1,5 Mol.
87,5 ccm Ammoniak (26,30proz.)	= 1,35 Mol.	438 Mol.

Von diesen 87,5 ccm Ammoniak wurden zunächst 25 ccm zum Quellen verwendet, nach einer Viertelstunde wurde das restliche Ammoniak zugesetzt. Die fertigen Lösungen müssen vor ihrer Verwendung filtriert werden.

4. Viskosität[31]).

Zur Bestimmung der Viskosität wurde das Ostwaldsche Viskosimeter verwendet.

Eichung: 6 ccm destilliertes Wasser wurden in das gereinigte, entfettete Viskosimeter gefüllt und die Durchflußzeit bei der gleichen Temperatur (15°) gemessen, bei der die Hauptversuche ausgeführt wurden. Durchflußzeit $t_1 = 20{,}20$ („Wasserwert").

In den vorliegenden Versuchen wurden die gleichen Volumina (6 ccm) der Kupferamminlösung der jeweiligen Zellulose verwendet und die spezifischen Gewichte der Lösung mittels des Pyknometers bestimmt.

Die Durchflußzeiten der Kupferammin-Zelluloselösungen (t_2) sind in Sekunden angegeben.

Die Viskosität der Kupferammin-Zelluloselösung ist in Vielfachen der Durchflußzeit des Wassers, also relativ angegeben[32]). Sie ergibt sich aus dem Quotient $\frac{t_2}{t_1}$. Außerdem ist die absolute Zähigkeit η_2 angeführt.

Alle Bestimmungen sind sofort nach der Bereitung der Lösung und bei der Temperatur von 15° ausgeführt worden. Alle angegebenen Durchflußzeiten sind Mittelwerte von mindestens 4 Beobachtungen.

Folgende Abkürzungen werden im folgenden verwendet:

Spez. Gewicht s_2 = Sp
Durchflußzeit der Lösung t_2 = Dz
Verhältnis der Durchflußzeit der Lösung t_2 zu der des Wassers t_1 (relative Viskosität) = V
Zähigkeit η_2 (absolute Viskosität) = Z
Drehwert = Dw

Bestimmung der Viskosität (reine Baumwollzellulose).

0,5 g reine Baumwollzellulose, 0,45 g Kupferhydroxyd, 0,05 g Kupferchlorür wurden gut vermischt, in eine Glasstöpselflasche von 100 ccm gebracht, 25 ccm 26,3proz. Ammoniak zugesetzt und $^1/_4$ Stunde unter Schütteln auf der Maschine quellen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das restliche Ammoniak (62,5 ccm) zugesetzt und $1^3/_4$ Stunden geschüttelt, und zwar jeweils 108 bis 112 Stöße in 1 Minute. Während dieser ganzen Zeit der Auflösung muß die Flasche vor dem direkten Licht geschützt werden. Vor jeder Messung muß die Lösung filtriert werden. Für die Bestimmung der Viskosität filtriert man die nötige Menge durch einen Schottschen Glasfrittentiegel (G_3). Die reine Baumwollzellulose ergab dabei einen Rückstand von 0,255 Proz. der angewandten Menge, der wahrscheinlich aus Resten der Kutikula besteht.

So vorbereitet wird die Lösung sofort in das Viskosimeter eingefüllt, und es wird zu den Messungen geschritten. Nachdem ein Teil (etwa 10 ccm) der in der Aufbewahrungsflasche befindlichen Lösung zur Bestimmung des Drehwertes verwendet wurde, entnimmt man ihr die für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes notwendige Menge (etwa 10 ccm) der Lösung.

[26]) W. Traube in R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern Bd. 7 (Berlin 1927), 95.
[27]) Z. anorg. allg. Chem. **41**, 132 (1904).
[28]) Hess, l. c., S. 314.
[29]) H. Staudinger und K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. **526**, 72 (1936) und H. Staudinger und M. Sorkin, Textilber. **18**, 681 (1937).
[30]) A. Küng, Kunstseide und Zellwolle **19**, 86 (1937).
[31]) Hess, l. c. S. 310; W. R. Heß, Kolloid-Z. **27**, 154 (1920); W. Stauf, Kolloid-Z. **37**, 397 (1925); K. Fajans und J. Wüst, Physik.-chem. Praktikum (Leipzig 1929), 42.
[32]) Hess, l. c. S. 305.

Die so für die reine Baumwollzellulose ermittelten Zahlen bilden die Grundwerte der Viskosität für den Vergleich mit jenen Werten, die sich bei der Ermittlung der Viskosität der Lösung von gefärbt gewesener oder sonstwie behandelter reiner Baumwollzellulose ergaben.

Reine Baumwollzellulose:
(Kupferamminlösung)

Sp	0,923	V	8,126
Dz	164,12	Z	0,0824

5. Drehwert[33]).

Die Messungen wurden in einem 10-cm-Rohr bei 15° durchgeführt. Es wurde stets die gleiche Zelluloselösung sowohl für die Bestimmung der Viskosität als auch für jene des Drehwertes verwendet. Sie mußte vorher durch einen Glasfrittentiegel (G_4) filtriert werden, da schon geringe Mengen von Verunreinigungen oder Farbstoff die Durchsicht im Polarimeter stark erschwert. Der Drehwert der reinen Baumwollzellulose bildete den Grundwert.

Reine Baumwollzellulose: Dw —6,52°
(Kupferamminlösung)

6. Gefärbte Zellulosen.

a) Färbungen von substantiven Farbstoffen.

Benzopurpurin 4 B (448)[34]) und Chrysamin K (419)

Färbungen . . .	1proz.	3proz.	5proz.
Farbstoff	1 Proz.	3 Proz.	5 Proz.
Glaubersalz . . .	4	12	20
Soda kalz.	0,5	1,5	2,5
Wasser	250 ccm	250 ccm	250 ccm

5 g Faser, Flotte 1:50.

Abziehen des Farbstoffes mit Hilfe von Pyridin[35]).

Es wurden je 1 g der drei gefärbten, sowie 1 g der ungefärbten reinen Baumwollzellulose im Soxhlet (Inhalt 100 ccm) mit chemisch reinem Pyridin behandelt. Die 5proz. Färbung kam nach unten zu liegen. Die einzelnen Färbungen wurden durch Filtrierpapier voneinander getrennt. Die Behandlung, vom Sieden des Pyridins an gerechnet, dauerte 30 Minuten. Danach wurden die so behandelten Zellulosen 3mal mit kaltem destilliertem Wasser, dann in 250 ccm siedendem Wasser $^1/_2$ Stunde lang gewaschen. Nachher wurden sie in 750 ccm Wasser eingelegt und 12 Stunden unter zeitweisem Umrühren darin gelassen. Nachher wurde abgequetscht und bis zur Gewichtskonstanz an der Luft getrocknet.

Stickstoffgehalt der Zellulosen.

Er wurde nach der Kjeldahl-Methode bestimmt[36]). Zur eingewogenen Substanz (2 g Zellulose) wurden 10 ccm rauch. Schwefelsäure, ung. 2 g Kupferoxyd und 10 g Kaliumsulfat zugegeben.

Reine Baumwollzellulose (Mittelwerte):
N 0,0191 Proz.
Reine Baumwollzellulose mit Pyridin behandelt:
N 0,0226 Proz.

Bestimmung der Menge des substantiven Farbstoffes (Benzopurpurin 4 B) auf der Faser.

0,2 g der gefärbten Zellulose wurden mit 5 ccm siedendem, chemisch reinem Pyridin 2 Minuten behandelt, die Flüssigkeit abgegossen, zweimal mit destilliertem Wasser (5 ccm) nachgespült und abgequetscht. Dann wurde der gleiche Vorgang noch einmal wiederholt. Die Zellulose ist fast farblos (äußerst schwach rosa) gegenüber der substantiv gefärbten reinen Baumwollzellulose, die im Soxhlet behandelt wurde. Die Lösung wurde dann bei 120—125° eingedampft und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Benzopurpurin 4 B.

1proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,0075 g Farbstoff, 75 Proz. Farbstoff verwertet.
3proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,017 g Farbstoff, 56,6 Proz. Farbstoff verwertet.
5proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,028 g Farbstoff, 56 Proz. Farbstoff verwertet

Die „1proz. Färbung" ist also nur 0,75proz., die „3proz." nur 1,7proz. und die „5proz." nur 2,8proz.

b) Färbungen von Küpenfarbstoffen.

Indanthrenblau RSN (1228) und Indanthrengelb G (1241)

Es wurden eine durchgeführt.	1-,	2-,	4-,	6proz. Färbung
Farbstoff	1	2	4	6 Proz.
Hydrosulfit	10	20	40	60
Ätznatron	8	16	32	48

2 g Faser, Flotte 1:50.

Die Zusätze von Hydrosulfit und Ätznatron wurden höher als üblich gewählt, da mit kleinen Flüssigkeitsmengen gearbeitet wurde und das angewandte Hydrosulfit[37]) nicht die handels-

[33]) Hess, l. c. S. 306.

[34]) Die hinter den Farbstoffnamen angeführten Zahlen weisen auf die „Nummern" in G. Schultz-L. Lehmann, Farbstofftabellen, 7. Aufl. (Berlin 1931).

[35]) K. M. Markuse, Wiederaufbau Textilind. (russ.) **13**, 47 (1934); Chem. Zbl. **1935** II, 2883; H. Schmidt, Dtsch. Färber-Ztg. **72**, 32 (1936); K. Hess und W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 88 (1941).

[36]) J. Houben, Methoden der organischen Chemie, Bd. 1 (Leipzig 1925), 53.

[37]) Bestimmung der Konzentration des Hydrosulfits nach E. Rupp, Chemiker-Ztg. **49**, 42 (1925); Heermann, l. c. S. 130. Das verwendete Hydrosulfit hatte einen Gehalt von 78,76 Proz. $Na_2S_2O_4$.

übliche Konzentration aufwies. Die sonst in der Praxis angewendeten Mengen hätten bei diesem Versuch zum Verküpen des Farbstoffes nicht ausgereicht. Ätznatron wurde um $^1/_3$ mehr, Hydrosulfit etwa dreimal mehr verwendet als in der Praxis üblich.

Versuche mit Hydrosulfit und Ätznatron allein.

Der entsprechend.	1-,	2-,	4-,	6proz. Färbung
Hydrosulfit	10	20	40	60 Proz.
Ätznatron	8	16	32	48 Proz.

2 g Faser, Flotte 1:50.

Die Behandlung der Baumwollzellulose war genau die gleiche wie beim Färben.

Lösung 1. Die Auflösung der verschiedenen Färbungen in der Kupferamminlösung erfolgte in üblicher Weise und bot keine Schwierigkeiten. Für alle Lösungen wurden immer 0,5 g der gefärbten Zellulose verwendet.

Lösung 2. Für die Vergleichslösung ist folgendes Verhältnis zwischen Glyzerin und Kupferammin gewählt worden: 55 ccm Glyzerin auf 45 ccm Kupferamminlösung. Die Durchflußzeiten dieser Lösung sind am nächsten jenen der Lösungen 1. Mit 87,5 ccm dieser Lösung (das gleiche Volumen wie früher!) wird der in 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure dispergierte Farbstoff[38]) in eine 100-ccm-Flasche gespült und 2 Stunden geschüttelt. Dadurch verteilt sich der Farbstoff ebenso gleichmäßig, wie er es in der Lösung 1 ist.

Lösung 3. Wurde genau so hergestellt wie Lösung 2, aber ohne Farbstoff. (Hätte exakterweise die Lösung von 0,5 g reiner Baumwollzellulose in 0,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure sein müssen.)

Die Durchflußzeiten sowie die spezifischen Gewichte der Lösungen 1, 2 und 3 wurden unter denselben Bedingungen wie oben angegeben bestimmt.

Ermittlung der Menge des Farbstoffes auf der Faser.

0,1 g der Faser, gefärbt mit Küpenfarbstoff, wurde mit konzentrierter Schwefelsäure (1 ccm) versetzt und bei 15° einwirken gelassen. Die Lösung wurde nach $^1/_4$ Stunde in 100 ccm destilliertes Wasser gegossen, kurz aufgekocht. Durch Glasfrittentiegel (G_4) filtriert, mit Wasser SO_4''-frei gewaschen. Bei 105° getrocknet.

Indanthrenblau.

1proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,008 g Farbstoff, 80 Proz. Farbstoff verwertet.
2proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,0145 g Farbstoff, 72,5 Proz. Farbstoff verwertet.
4proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,0225 g Farbstoff, 56,25 Proz. Farbstoff verwertet.
6proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,024 g Farbstoff, 40 Proz. Farbstoff verwertet.

Indanthrengelb.

1proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,008 g Farbstoff, 80 Proz. Farbstoff verwertet.
2proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,015 g Farbstoff, 75 Proz. Farbstoff verwertet.
4proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,023 g Farbstoff, 57,5 Proz. Farbstoff verwertet.
6proz. Färbung: 1 g Faser trägt 0,024 g Farbstoff, 40 Proz. Farbstoff verwertet.

Die 1proz. Färbung ist also nur 0,8proz., die 2proz. nur 1,45proz. bzw. 1,5proz., die 4proz. nur 2,25proz. bzw. 2,3proz. und die 6proz. nur 2,4proz.[39]).

c) Rote Färbung nach der Naphthol-AS-Methode[40]).

Grundiert und entwickelt wurde nach Vorschrift. Dann quetscht man ab und wäscht schließlich so lange und so oft mit kaltem und heißem Wasser und seift und wäscht wieder, bis die Waschmittel farblos abfließen. Die tiefrote Färbung wird an der Luft getrocknet.

Abziehen des Farbstoffes mit Hilfe von Pyridin[35]). 3 g Färbung bzw. 3 g reine Baumwollzellulose wurden in einen Erlenmeyerkolben (200 ccm Inhalt) mit 100 ccm chemisch reinem Pyridin 3 Minuten lang bei Siedetemperatur (Rückfluß) behandelt. Daraufhin wird die Pyridinlösung abgegossen und die Zellulose zweimal mit Wasser nachgespült und abgequetscht. Die Behandlung mit Pyridin wird noch einmal wiederholt. Dann ist die Baumwollzellulose rein weiß. Die Zellulose wurde zwecks vollkommener Entfernung des Pyridins in der gleichen Weise gewaschen, wie dies schon oben geschildert.

Reine Baumwollzellulose nicht behandelt:
N 0,0191 Proz.
Reine Baumwollzellulose der Naphthol-AS-Färbung mit siedendem Pyridin behandelt:
N 0,0415 Proz.

Zusammenfassung.

1. Zur Untersuchung des Zustandekommens von Färbungen wird der Weg beschritten, Farb-

[38]) Es wurden jeweils 0,5 g der 1-, 2-, 4- und 6proz. Färbung mit 0,5 ccm chemisch reiner Schwefelsäure von 15° versetzt. Die Zellulose war nach $^1/_4$ Stunde vollständig und ohne Verkohlung abgebaut, wobei der Farbstoff unverändert bleibt.

[39]) Vergleiche K. Brass, Angew. Chem. 38, 853 (1925).

[40]) Siehe I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Naphthol AS, Anwendungsvorschriften **1928**, I. G. 133/A.

stoff und Faser einer Färbung voneinander zu trennen, um so etwaige Veränderungen der Faser durch den Färbevorgang feststellen zu können.

2. Die Versuche betreffen zunächst Färbungen von Baumwolle.

3. Aus dem Zustand der Baumwollzellulose nach dem Färben (und auch nach gewissen Vorbehandlungen) läßt sich die Frage beantworten, ob die Zellulose aus einem Färbevorgang unverändert hervorgeht oder nicht.

4. Eine mögliche Mitbeteiligung chemischer Art der Zellulose bei dem Zustandekommen einer Färbung wird nicht ausgeschlossen.

5. Die angewendete Methodik sieht vor die Ermittlung bestimmter Eigenschaften der verwendeten Zellulose vor dem Färben und die Bestimmung der gleichen Eigenschaften der gefärbt gewesenen Zellulose nach der restlosen Abtrennung des Farbstoffs. Die Trennung selbst darf zu keiner Veränderung der Zellulose führen.

6. Kennzeichnend für die Zellulose sind u. a. der Drehwert und die Viskosität ihrer Kupferamminlösung. Diese beiden Eigenschaften sind es, deren sich die Methodik bedient.

7. Für die Färbungen substantiver Farbstoffe ergab sich ein Bild, das der Sorptionstheorie entspricht. Bei hellen Färbungen wird der Farbstoff nach dem Lösungsgleichgewicht zwischen dem Wasser und der Zellulosefaser verteilt. Bei dunkleren Färbungen aber tritt unter der chemischen Mitwirkung der Zellulose Adsorption ein.

8. Ähnliches ergab sich für die Färbungen von Küpenfarbstoffen. Aber der Grad der chemischen Mitbeteiligung der Zellulose wird zum Teil mitbestimmt durch das Färbeverfahren, das auch ohne Farbstoff zu einer chemischen Veränderung des Zellulosemoleküls führt. Auch eine Mitbeteiligung jener Vorgänge ist festgestellt, die sich bei der Oxydation der Leukofärbung zu der eigentlichen Färbung abspielen.

9. Bei den sogenannten Naphthol-AS-Färbungen konnte gleichfalls eine chemische Veränderung der Zellulose festgestellt werden. Diese betrifft höchstwahrscheinlich den ersten Teil dieses Färbevorgangs, da die Alkalisalze der Naphthole AS von Zellulose adsorbiert werden.

Nachwort.

Diese Arbeit war im Februar 1939 fertig. Aus politischen und später kriegsbedingten Gründen kommt sie erst jetzt zur Veröffentlichung, und infolge der gleichen Ursachen war es auch nicht möglich, diese Art der Untersuchung des Zustandekommens von Färbungen fortzusetzen und zu verbessern, wie ich es geplant hatte. Dies muß der Zeit nach dem Krieg vorbehalten bleiben. Vor allem soll dann die Methodik der Trennung von Faser und Farbstoff vervollkommnet und die verschiedenen Zellulosen auch mechanisch geprüft werden. Auch werden bestimmte Verrichtungen (auch manche Färbungen) im indifferenten Gas durchzuführen sein. Ferner lehren die Erfahrungen der ersten Versuche auf diesem Gebiet, daß man wohl nur dann über die Art der chemischen Mitbeteiligung der Zellulose an Färbevorgängen und der daraus folgenden Veränderung des Zellulosemoleküls zu verläßlichen Anhaltspunkten gelangen wird, wenn man auch die Konstitution der Farbstoffe berücksichtigt und grundsätzlich nur in molaren Verhältnissen rechnet. Die Schrifttumsnachweise 13 bzw. 17, sowie Hess und Gramberg im Schrifttumsnachweis 35 wurden erst nachträglich beim Erscheinen der betreffenden Arbeiten eingefügt.

Brass.

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring).

Über periodische Fällungen in nativen und regenerierten Zellulosefasern.

Von G. Schramm (München). (Eingegangen am 10. Juli 1944)

Läßt man unter gewissen Bedingungen zwei bestimmte Lösungen in einem Gel gegeneinander diffundieren, so erhält man die bekannten periodischen Ablagerungen ihrer Fällungsprodukte, die nach ihrem Entdecker, der diese Erscheinung erstmals im Jahre 1896 beobachtete, als das „Liesegangsche Phänomen" bezeichnet werden. Über die Theorie des Liesegangschen Phänomens, seine Entstehung und die Gesetzmäßigkeit der Entstehung sind seitdem mannigfaltige Studien angestellt worden, und die Literatur gibt — wenn auch nicht befriedigend — hierüber genügend Auskünfte, so daß an dieser Stelle von jeglichen Erläuterungen dieser Art Abstand genommen werden kann. Bei allen Untersuchungen beschränkte man sich aber fast ausschließlich auf das Studium periodischer Ablagerungen, die in Gelatine, Agar oder Kieselsäuregel erzeugt wurden, so daß man mit Recht noch nicht die Frage erschöpfend beantwortet weiß, ob rhythmische Fällungen auch in anderen Gelen unter gewissen Voraussetzungen entstehen können. Es wurde deshalb der Versuch unternommen, ob auch Zellulose ein geeignetes Medium darstelle, perio-

dische Ablagerungen zu erzeugen und ob auf Grund der morphologischen Verschiedenheit zwischen nativer und regenerierter Zellulose auch Fällungsunterschiede bedingt sind, die als Charakteristikum für die eine oder andere Zelluloseart gelten kann. Hierbei wurde festgestellt, daß für die Demonstrierung von Liesegangschen Niederschlagsbildungen sowohl native wie auch regenerierte Zellulosefasern geeignet sind, wobei allerdings nicht unbemerkt bleiben soll, daß im Vergleich zu den oben genannten Gelen die Zellulosefaser ein weitaus schlechteres Reaktionsmedium für die Demonstrierung auf Grund der oft vorkommenden Uneinheitlichkeiten ihres mechanischen Gefüges darstellt als diese. Die Reaktion erfährt so nicht selten eine Störung infolge Vorhandenseins kleinster Gasbläschen oder anderer Verunreinigungen vor allem in regenerierten Fasern und ebenso durch häufige Schwankungen der Faserquerschnittsformen und des Titers, so daß eine einwandfreie Beweisführung hierdurch außerordentlich erschwert ist.

Die Versuche, die noch nicht zum Abschluß gelangt sind, werden mit Lösungen von Kaliumbichromat oder Kaliumjodid einerseits und Silbernitrat, Bleinitrat, Bleiazetat oder Quecksilberchlorid andererseits durchgeführt, wobei bei der Anwendung des einen oder anderen Agens geringe Unterschiede feststellbar sind, über dessen Spezifität später zu berichten sein wird. Die hier wiedergegebene Versuchsausführung wurde mit Kaliumjodid, das durch Einlegen des Versuchsobjektes in verdünnte KJ-Lösung in die Faser hereingebracht wurde, und durch Einwirkenlassen von 10proz. bzw. 20proz. $AgNO_3$-Lösung auf die so behandelte Faser durchgeführt. Da bei der Einwirkung der zweiten reagierenden Komponente besonders darauf geachtet werden muß, daß eine Diffusion derselben auch möglich ist, mußte vor allem dafür Sorge getragen werden, daß die Faser während der Reaktion stets einen geeigneten Feuchtigkeitsgehalt beibehielt. Die mit KJ behandelten Fasern wurden deshalb, um dieser Forderung Rechnung zu tragen, entweder so auf einem Objektträger angebracht, daß sie frei schwebend mit einem Tropfen der zweiten Lösung, dem $AgNO_3$, in Berührung gebracht werden konnten und die ganze Anordnung in einer Feuchtekammer der Reaktion ausgesetzt, oder daß durch eine besondere einfache Vorrichtung die Fasern in einer Feuchtekammer mit dem einen Ende in die $AgNO_3$-Lösung eingehängt wurden. Dabei ist zu bemerken, daß die letzte Anordnung nur bei Fasern mit längerem Stapel anwendbar ist und den Vorteil besitzt, daß die Faser während der Einwirkung der Lösung vollkommen konstant in ihrer Lage gehalten werden kann, was bei der Ausführung auf dem Objektträger nicht immer mit der gleichen Sicherheit erreicht wird. Als Versuchsfasern kamen in diesem Beispiel eine von uns selbst hergestellte Viskosefaser und demgegenüber eine ägyptische Rohbaumwolle in Anwendung.

Wie bei den Versuchen mit Gelatinegallerten spielen auch bei der Erzeugung periodischer Ablagerungen in Zellulosefasern eine Anzahl von Faktoren für die Ausbildung der Niederschlagsformen eine entscheidende Rolle. Wie anfangs erwähnt sind es einmal die zur Anwendung gelangten Agenzien und deren Konzentrationen und zum anderen ebenso die Beschaffenheit, d. h. Reinheit des Fasermaterials, die zu Bildänderungen führen. Ein wirklicher Vergleich zwischen den üblichen „Plattenversuchen" mit Gelatine und der Zellulosefaser läßt sich nur schwer anstellen. Dagegen verlaufen Versuche, die man in Gelatine durchführt, welche man vorher in einer feinen Kapillare hochsteigen läßt, ähnlich denen in Zellulosefasern, was wohl damit zusammenhängt, daß der dünne in der Kapillare entstandene Gelatinefaden sich bei der Diffusion der zweiten reagierenden Komponente annähernd gleich verhält wie die ebenso dünne oder noch dünnere Faser. Besonders deutlich kann man an diesem Kapillarversuch neben den eigentlichen Rhythmen viele kleine periodische Ablagerungen nachweisen, die immer dann auftreten, wenn das Reaktionsmedium durch irgendwelche löslichen Salze verunreinigt ist und die häufig bei Plattenversuchen nicht so offensichtlich in Erscheinung treten und deshalb meist übersehen werden. Diese letzte Erscheinung läßt sich auch an Zellulosefasern demonstrieren. Bei allen diesen Versuchen muß aber — vor allem bei der regenerierten Zellulosefaser — neben den eigentlichen Diffusionserscheinungen auch noch mit reinen Kapillarwirkungen sowohl innerhalb der Faser wie auch an ihrer meist — durch den Spinnprozeß bedingten — wenig glatten Oberfläche gerechnet werden, die zu mannigfaltigen Abweichungen von den Bildern, die in Gelatinekapillaren entstehen, führen können.

Fig. 1 zeigt die Reaktion in einer Viskosefaser, die nach dem Spinnen durch einfache Wäsche in Wasser gereinigt wurde, darauf ein Entschwefelungsbad passierte und anschließend nochmals gewaschen wurde. Man sieht deutlich die dicke Ablagerung der eigentlichen rhythmischen Fällung, die hier auch nicht völlig strukturlos ist, und die vielen sich anschließenden kleinen Ablagerungen, die man in der Literatur oft auch als „Sekundärringe" bezeichnet. Wird die Faser nun von den ihr noch anhaftenden Verunreinigungen befreit, so ändern sich damit auch die Ringbildungen insofern, als die „Sekundärringe" fast gänzlich verschwinden und die Abstände

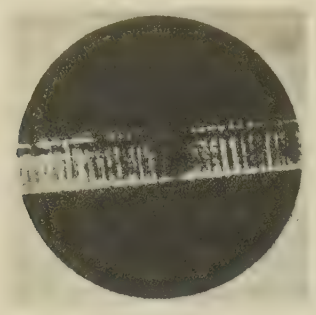


Fig. 1. Periodische Fällungen von Silberjodid mit „Sekundärringen" in einer Viskosefaser. Auf Grund der etwas stärkeren Vergrößerung ist nur eine Ablagerung im Bild sichtbar. Die übrigen Ablagerungen liegen außerhalb des Bildes. Vergr. 130 fach.

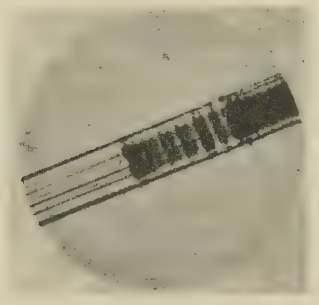


Fig. 2. Ablagerungen von Silberjodid in einer gründlich gereinigten Viskosefaser. Vergr. 90 fach.

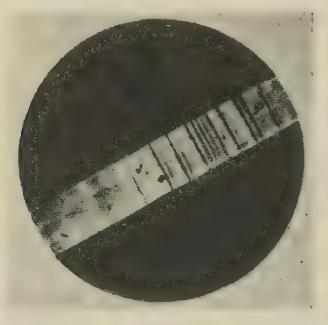


Fig. 3. Silberjodidfällungen in einer durch Unregelmäßigkeit während des Spinnprozeßes entstandenen Viskosefaser. Vergr. 90 fach.

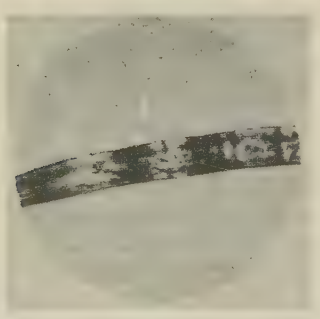


Fig. 4. Periodische Fällungen von Silberjodid in einer ägyptischen Rohbaumwolle. Vergr. 130 fach.

der eigentlichen Rhythmen sich entsprechend verringern.

Fig. 2 veranschaulicht diesen Fall. In einer gleichen Viskosefaser, die weiter gründlich in destilliertem Wasser gereinigt wurde, ist dieselbe Reaktion durchgeführt worden. Die Ablagerungen erscheinen jetzt gleichmäßiger, sind enger aufeinandergerückt und nehmen immer mehr an Strukturlosigkeit zu.

Als 3. Fig. soll noch eine Viskosefaser gezeigt werden, die im Mikroskop flacher und bändchenartig erscheint. Diese Faser, die durch eine Unregelmäßigkeit während des Spinnprozesses entstand, zeigt eine vollkommen unterschiedliche Reaktion gegenüber den vorherigen Bildern. Die Ablagerungen sind unregelmäßig und von ganz besonderer eigener Art, wobei die einzelnen „Ringe" besonders schön ausgeprägt erscheinen.

Auch bei Rohbaumwolle ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Reaktionen unterschiedlich von denen verlaufen, die in regenerierten Zellulosefasern erzeugt werden konnten. In der Fig. 4 wird eine Rohbaumwolle gezeigt, in der die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorausgegangenen Versuchen ausgeführt worden ist. Ob die Häufungen von Ringen an den einzelnen Reaktionsstellen, wie sie in der Figur zu sehen sind, als gesetzmäßig oder charakteristisch gedeutet werden können, kann noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden.

Im allgemeinen kann hier wohl aber der Schluß gezogen werden, daß das Verhalten der Zellulosefasern im großen ganzen außerordentliche Ähnlichkeit besitzt mit dem der übrigen Gele, in denen Liesegangsche Fällungen erzeugt wurden. Verunreinigungen des Mediums mit löslichen Salzen und ebenso sein p_H-Wert können oft für eine nicht einheitliche oder nicht immer gleich verlaufende Bildung von Ablagerungen verantwortlich gemacht werden. Dies ist besonders bei Zellulosefasern zu berücksichtigen, bei denen Einlagerungen derartiger Fremdstoffe in der Ausrüstung häufig vorkommen, durch die die Ringbildung zum Teil außerordentlich gestört, mitunter sogar völlig verhindert werden kann. So ist es leicht verständlich, daß beispielsweise bei Versuchen an spinnmattierten regenerierten Zellulosefasern, in denen die Mattierungsmittel in der Faser gleichmäßig in feinster Verteilung vorliegen, die Reaktionen — wie festgestellt — grundverschieden von denen verlaufen, wie an unmattierten Fasern. Ausgeprägte Ringbildungen sind hier nur selten vorhanden. Auch die Ungleichmäßigkeit und Verschiedenheit der Faser selbst in ihrem strukturellen Aufbau scheint oft Ursache einer Störung der regelmäßigen Bildung von rhythmischen Ablagerungen zu sein.

Da im besonderen die letzte Erscheinung und Annahme von Interesse ist, soll später darüber ausführlich neben den durch die Ausrüstung hervorgerufenen Abweichungen der periodischen Fällungen in nativen und regenerierten Zellulosefasern berichtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurden Versuche unternommen, periodische Ablagerungen in Zellulosefasern zu erzeugen, um zu erforschen, ob hierin Unterschiedlichkeiten zwischen nativen und regenerierten Zellulosen feststellbar sind und ob diese eventuell Rückschlüsse auf die Strukturverschiedenheit der beiden Versuchsmedien zulassen. Die Fällungen wurden in vorliegender Beschreibung mit KJ und $AgNO_3$ in Viskosezellwolle und Baumwolle durchgeführt und zeigen, daß sich periodische Ringbildungen in diesen Fasern erzeugen lassen, die nach den bis jetzt gemachten Feststellungen unterschiedliche Fällungsbilder aufweisen. Die Versuche sind noch nicht zum Abschluß gelangt. Über die Frage, inwieweit die Unterschiede in der Ringbildung im Zusammenhang mit der Strukturverschiedenheit der beiden Zellulosearten stehen, wird später berichtet.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem[1]).

Über den „Kautschukeffekt" bei Hydratzellulose.

Von O. Kratky und A. Sekora (Prag).

(Eingegangen am 3. August 1944)

A. Zielsetzung und Übersicht der Versuche.

Wenn man Kautschuk dehnt, so erfolgt Kristallisation. Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die im ungedehnten Kautschuk verknäuelt vorliegenden Fadenmoleküle gestreckt werden und nun in der Lage sind, in ein Kristallgitter einzuschnappen. Verschiedene Analogien zwischen Kautschuk und gequollener Hydratzellulose[2]) legten die Vermutung nahe, daß auch beim Dehnen von Hydratzellulose ein derartiger Effekt eintritt, d. h. die im ungedehnten Zustand schon vorhandene kristalline Menge durch die Dehnung auf Kosten des amorphen Anteils zunimmt. Es war auch über Beobachtungen berichtet worden, die in diesem Sinne zu sprechen schienen, und zwar solche polarisationsoptischer[3]) und röntgenographischer Art[4]). Inzwischen sind die polarisationsoptischen Messungen anders interpretiert worden[5]), so daß diese als Argument für das Vorliegen des „Kautschukeffektes" wegfallen. Andererseits sind die röntgenographischen Ergebnisse jedenfalls in den uns zugänglichen Publikationen nicht durch ausreichende quantitative Angaben[6]) belegt, und es schien uns deshalb angezeigt, durch exakte Messungen die Frage der Existenz des Effektes zu klären. Wir haben die Aufgabe insofern noch etwas erweitert, als wir die Kristallisation auch bei reiner Entquellung (ohne Dehnung) sowie bei kombinierten Vorgängen untersuchten. Als Objekt wurden Hermanssche Hydratzellulosefäden verwendet; das sind ohne Zug gesponnene und daher praktisch isotrope Fäden, die mit hohem Quellungsgrad (500 bis 600 Proz.) anfallen und sowohl in diesem Zustand als auch nach Trocknung sehr hoch, nämlich 100—150 Proz. dehnbar sind[7]). Sie dienten uns zur Durchführung der folgenden drei Versuchserien:

I. Die Fäden wurden im gequollenen Zustand um verschiedene Beträge gedehnt, nach der Dehnung getrocknet und nun hinsichtlich ihres kristallinen Anteils verglichen.

II. Frisch gesponnene, also isotrope Fäden wurden auf verschiedene Quellungsgrade heruntergetrocknet und die kristallinen Anteile verglichen.

III. Die frischen Fäden wurden im gequollenen Zustand um verschiedene Beträge gedehnt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte nun, zum Unterschied von der Serie I, unmittelbar nach der Dehnung, also ohne vorherige Trocknung. Durch die Dehnung nimmt der Quellungsgrad ab, d. h. die Fäden quetschen Wasser aus, so daß die verschieden weit gedehnten Fäden unterschiedliche Quellungsgrade aufweisen.

---

[1]) Die Untersuchung wurde in den Jahren 1942 und 1943 am obigen Institut durchgeführt. O. Kratky, Physikalisch-chemisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

[2]) Insbesondere diskutiert von P. H. Hermans, z. B. Naturwiss. **28**, 223 (1940); ferner in: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, herausgegeben von Röhrs, Staudinger und Vieweg, Bd. II (München—Berlin 1942), 17.

[3]) H. P. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 260, 269 (1939).

[4]) V. A. Kargin und N. V. Michailov, Acta physicochim. URSS. **11**, 343 (1939).

[5]) H. R. Kruyt, D. Vermaas und P. H. Hermans, Kolloid-Z. **99**, 244, 251 (1942); **100**, 111 (1942); D. Vermaas, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 131 (1942); P. H. Hermans, Kolloid-Z. **98**, 62 (1942).

[6]) Dies gilt auch für eigene qualitative röntgenographische Beobachtungen. Vgl. O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Holz als Roh- u. Werkstoff **4**, 1 (1941).

[7]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937).

Ein eventueller Einfluß der Entquellung als solcher auf die Menge des kristallinen Anteils ist aus Serie II zu entnehmen, so daß die Versuche der Serie III im Hinblick auf den Dehnungs- und Entquellungseinfluß diskutiert werden können.

B. Die Methodik der quantitativen Durchführung und Auswertung der Versuche[8]).

1. Präparatdimension.

Um einen quantitativen Vergleich der Menge des kristallinen Anteils innerhalb einer Serie durchführen zu können, ist es notwendig, daß alle zu untersuchenden Fäden die gleichen äußeren Dimensionen haben. Ansonsten müßte die Energieverteilung innerhalb des Primärstrahls berücksichtigt werden, was vielfache Schwierigkeiten mit sich bringt und Anlaß zu großen Fehlerquellen gibt. Um nun z. B. für Serie II ungedehnte verschieden stark gequollene Fäden gleicher Dimension herzustellen, muß man von verschieden dicken Fäden ausgehen, wobei der dickste vollständig getrocknet wird, die anderen dünneren aber nur jeweils so weit, daß sie möglichst gleiche Dimension aufweisen wie jener. In analoger Weise ist bei den Serien I und III vorzugehen.

2. Energie der Röntgenstrahlung.

Die zu vergleichenden Präparate müssen derselben Energie der Röntgenstrahlung, d. h. gleicher Intensität bei gleicher Belichtungszeit ausgesetzt werden. In einer vorangegangenen Arbeit[8]) sind ausführlich die bei einem solchen Vorhaben auftretenden Fehlerquellen dargelegt worden. Als geeignetes Hilfsmittel zur Erreichung des Ziels wurde eine „Vergleichskamera" vorgeschlagen, in welcher zwei zu vergleichende Präparate samt den zugehörigen photographischen Filmen abwechselnd kurzzeitig in den Röntgenstrahl gebracht werden. Man geht dabei so vor, daß mit einem festgehaltenen Präparat der Reihe nach alle anderen Präparate der betreffenden Serie verglichen werden. Damit ist ein exakter Vergleich aller Präparate dieser Serie untereinander erreicht (angewendet bei Serie II).

Steht eine Konstanthaltungsanlage zur Verfügung und ist damit die zeitliche Unveränderlichkeit der Primärspannung sichergestellt, so können vergleichbare Aufnahmen erhalten werden, wenn man für die Einhaltung folgender Bedingungen sorgt:

1. gleiche Belichtungszeit;
2. die Kamera muß bei allen Aufnahmen genau die gleiche Stellung haben, sie ist also sehr stabil aufzustellen, am besten anzuschrauben;
3. Verwendung einer ziemlich neuen Röhre, damit durch Alterung im Verlaufe einer Serie keine nennenswerten Intensitätsänderungen erfolgen.

In dieser Weise wurde bei den Serien I und III vorgegangen.

3. Vermessung der Röntgendiagramme.

a) Ruhigstehendes Präparat. Um auf die Menge des kristallinen Anteils schließen zu können, ist die Intensität einer Interferenz entlang ihres Debye-Scherrer-Kreises zu messen. Liegt Faserstruktur vor — wie bei unseren Präparaten durchwegs — und hat man eine ausreichend intensive Äquatorinterferenz zur Verfügung, so kann eine Maßzahl M für die Menge des kristallinen Anteils, wie a. a. O.[8]) gezeigt wurde, durch die folgenden Beziehungen gewonnen werden:

$$M = \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\beta \cdot \cos\beta \cdot d\beta. \qquad (1)$$

Darin bedeutet I_β die Intensität der Interferenz an einer Stelle des Debye-Scherrer-Kreises, die vom Äquator den Winkelabstand γ hat, der seinerseits mit dem im Integral auftretenden β durch die den Glanzwinkel ϑ enthaltende Beziehung verknüpft wird:

$$\sin\beta = \cos\vartheta \cdot \sin\gamma. \qquad (2)$$

β selbst bedeutet den Abstand des zugeordneten Punktes auf der „Lagenkugel" vom Äquator derselben[9]). Bei den in Betracht kommenden kleinen Glanzwinkeln liegt $\cos\vartheta$ so nah an eins, daß der Unterschied zwischen β und γ klein ist. Dennoch haben wir die Unterscheidung beibehalten.

Die Messung der Intensität längs des Debye-Scherrer-Kreises erfolgt durch Photometrierung entlang mehrerer Radien. Jede Photometrierung liefert dabei den Wert an einem Punkt[10]). Es sind daher zahlreiche Photometerkurven aufzunehmen und auszuwerten[11]). Für Serie I, wo in dieser Weise vorgegangen wurde, sind 30 Photo-

[8]) Vgl. auch O. Kratky, F. Schossberger und A. Sekora, Z. Elektrochem. **48**, 409 (1942).

[9]) M. Polanyi, Z. Physik **7**, 149 (1921); O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).

[10]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

[11]) Die Arbeit könnte durch Verwendung eines Kreisphotometers, das uns leider nicht zur Verfügung stand, vereinfacht werden [vgl. R. Hosemann, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 356 (1937)]. Es ist allerdings zu bedenken, daß es zum Zwecke der Eliminierung der Untergrundschwärzung notwendig ist, entlang mehrerer Kreise zu photometrieren. (Durch das Maximum, außerhalb und innerhalb der Interferenz.) Außerdem wirken sich bei dieser Art der Vermessung kleine Zentrierungsfehler sehr unangenehm aus, so daß insgesamt die Vorteile zum Teil wieder aufgehoben werden.

meterkurven hergestellt und verwertet worden. Bei den verwendeten zylindrischen Präparaten ist noch zu berücksichtigen, daß die Absorption für polnahe Anteile des Interferenzkreises größer ist als für äquatornahe. Mit Rücksicht auf die unter 1 Millimeter gelegenen Präparatdicken und auf Anwendung von Molybdänstrahlung können solche Effekte vernachlässigt werden. (Bei Kupferstrahlung wäre für gleiche Präparatdicken schon die eine Korrektur anzubringen).

b) Rotierendes Präparat. Bei Präparaten mit Faserstruktur kann eine Vereinfachung in der Weise erzielt werden, daß man das Präparat während der Aufnahme um die Strahlrichtung dreht. Es findet dann eine gleichmäßige Verschmierung der Intensität längs des Interferenzkreises statt und genügt die Vermessung desselben an einer Stelle. Eine nähere Überlegung zeigt indessen, daß bei einem solchen Vorgehen noch eine Korrektur anzubringen ist. Es würde zu weit führen, den nur auf der Grundlage der „Lagenkugelvorstellung" exakt begründbaren Zusammenhang hier abzuleiten. Qualitativ kann man aber die Existenz des Effektes durch die folgende einfache Überlegung erkennen. Hat der Interferenzkreis einer Äquatorinterferenz im Äquatorabstand γ die Intensität I, so wird diese verursacht von einer Kristallitmenge, welche durch die Größe I cos β gemessen wird, wobei der Zusammenhang zwischen β und γ wieder durch (2) gegeben ist. Je weiter wir uns nun dem Pole nähern, je kleiner also cos β wird, eine um so kleinere entsprechend gelagerte Kristallitmenge ist also notwendig, um eine bestimmte Schwärzung an der betreffenden Stelle des Kreises zu verursachen. Wenn wir den Interferenzkreis durch Rotation des Präparates verschmieren, so werden also die normalerweise in Polnähe reflektierenden Kristallite pro Kristallit einen größeren Betrag zur Gesamtschwärzung liefern wie die in Äquatornähe reflektierenden. Ein gut orientiertes Präparat mit vorwiegend äquatornah reflektierenden Kristalliten wird daher bei Verschmierung einen schwächeren Interferenzkreis liefern als ein gleichviel Kristallite enthaltendes ungeordnetes Präparat. Um diese Unterschiede zu eliminieren, ist also ein Korrekturfaktor F anzubringen, der aber nur berechnet werden kann, wenn man die Richtungsverteilung der Mizellen kennt. Für den Fall, daß $\cos\vartheta \approx 1$, was für die in Betracht kommenden Zelluloseinterferenzen A_0, A_3 und A_4 zutrifft ($\cos\vartheta_{A_0} = 0{,}9945$, $\cos\vartheta_{A_3} = 0{,}984$, $\cos\vartheta_{A_4} = 0{,}98$) gilt mit ausreichender Genauigkeit vorstehende Beziehung (3):

$$F = \frac{\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\beta \cdot \cos\beta \cdot d\beta}{2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\beta \cdot d\beta}. \qquad (3)$$

Mit dieser Größe F ist jede bei rotierenden Präparaten gemessene Kristallitmenge zu multiplizieren, um den erwähnten Einfluß auszuschalten, d. h. auf die Intensität zu korrigieren, die bei vollständiger Unordnung gefunden worden wäre. Man müßte also korrekterweise die Intensität I_β längs des Interferenzkreises zuerst ermitteln und dann F ausrechnen. Damit wäre aber der Gewinn aufgehoben, welchen die Verwendung eines gedrehten Präparates bringt, nämlich die Möglichkeit, mit einer einzigen Photometrierung die Kristallitmenge zu erfassen. Tatsächlich ist aber aus vorhergehenden Untersuchungen recht genau bekannt, wie bei Hermans-Fäden diese Richtungsverteilung I_β als Funktion von Quellungsgrad und Dehnung aussieht[12]) und wir können auf dieser Grundlage die F-Werte ausrechnen. Zur Orientierung über die Größe der Korrektur sei gesagt, daß ihre Extremwerte für völlige Unordnung bzw. vollständige Ausrichtung 1 und $\frac{\pi}{2} = 1{,}57$ sind.

Man sieht im ganzen, daß die einigermaßen exakte röntgenographische Bestimmung relativer Kristallitmengen bei Präparaten mit Orientierung eine nicht ganz einfache Arbeit ist.

C. Experimente und Ergebnisse.

1. Vergleich trockener verschieden stark vorgedehnter Fäden (Serie I).

Frisch hergestellte Hermannssche Hydratzellulosefäden wurden um 20 und 56 Proz. gedehnt und dann getrocknet. Aus einer Anzahl solcher Fäden verschiedener Ausgangsdicke wurden solche ausgesucht, die untereinander und mit einem ohne Dehnung getrockneten Faden genau gleiche Dicke, nämlich 0,52 mm hatten. Die Voraussetzung für die Durchführung des Vergleiches war also hinsichtlich der Präparate erfüllt. Die Röntgendiagramme wurden mit streng monochromatischer Strahlung (Verwendung eines Seemannschen Monochromators) hergestellt. Die Belichtungszeit betrug je 50 Stunden. Die Gleichheit der Belichtungsbedingungen wurde durch Anwendung einer Konstanthaltungsanlage gewährleistet. Am Schluß der Serie wurde die erste Aufnahme wiederholt, um sicher zu sein, daß keine in der Strahlungsintensität merkbare Alterung der Röntgenröhre eingetreten ist. Den Ergebnissen vorgreifend bemerken wir, daß diese 4. Aufnahme mit der 1. tatsächlich befriedigend übereinstimmte, wie der Vergleich in Zeile 1 und 4 in Tabelle II zeigt. (Auf das Zustandekommen der

[12]) B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem., Abt. B 50, 255 (1941).

Tabelle I.

γ	A_0		A_3, A_4	
	β	$2 I_\beta \cos\beta$	β	$\frac{I_\beta}{2}\cos\beta$
0°	0	130,0	0	150,25
5°	4°58′	140,5	4°55′	135
10°	9°57′	112,0	9°50′	137
15°	14°55′	100,5	14°44′	118
20°	19°53′	61,0	19°39′	107
30°	29°50′	35,6	29°27′	78,4
40°	39°44′	17,8	39°12′	51,9
50°	49°37′	18,1	48°52′	43,7
60°	59°27′	5,08	58°22′	33,7
70°	69° 9′	6,05	67°30′	26,4
80°	77°25′	0	74°46′	16,7
90°	84°	0	79°30′	10,3

Zahlen in der Tabelle II kommen wir später zurück.)

Fig. 1 (s. Tafel I) gibt die so erhaltenen Diagramme wieder. Wie bereits mit dem bloßen Auge

Tabelle II.

Präparat	Maßzahl für	
	A_0	A_3, A_4
Dehnung 0 Proz.	3880	5750
Dehnung 20 Proz.	3530	5600
Dehnung 56 Proz.	3395	5450
Dehnung 0 Proz.	3920	5850

zu sehen ist, zeigt auch schon das Diagramm des ungedehnten Fadens eine gewisse Orientierung, die beim Spinnvorgang trotz Anwendung des Verfahrens von Hermans zustandegekommen ist. Die Photometrierung erfolgte entlang einer Anzahl von Durchmessern, deren Enden durch die eingeritzten radial verlaufenden Striche markiert sind. Als Beispiel für die Vermessung der

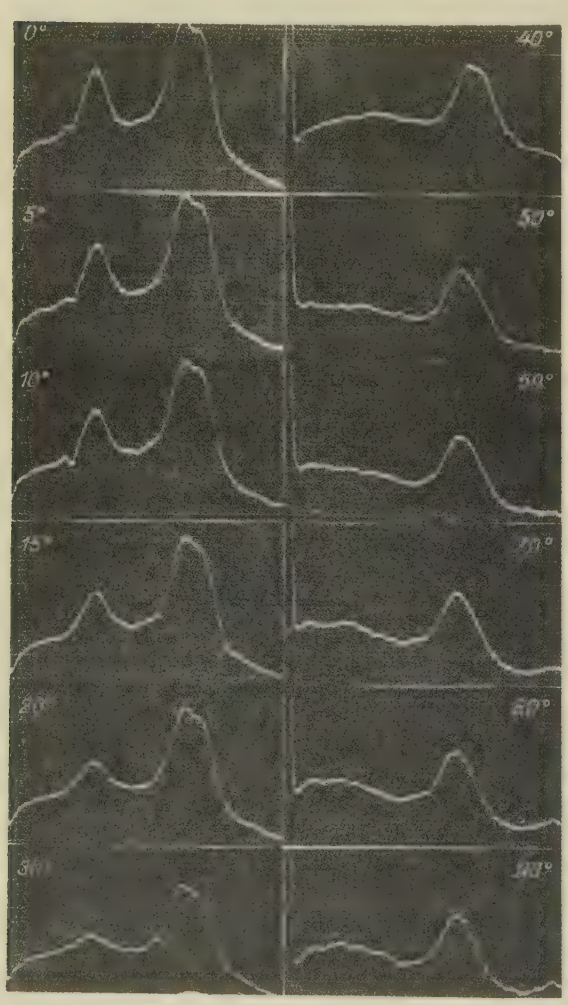


Fig. 2.
Photometerkurven, erhalten am Röntgendiagramm Fig. 1c.

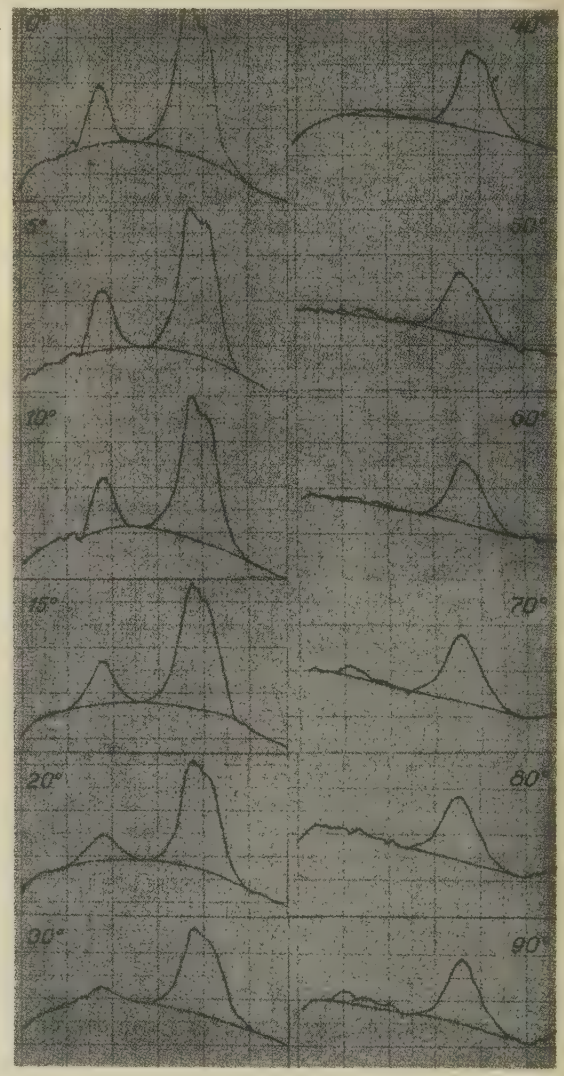
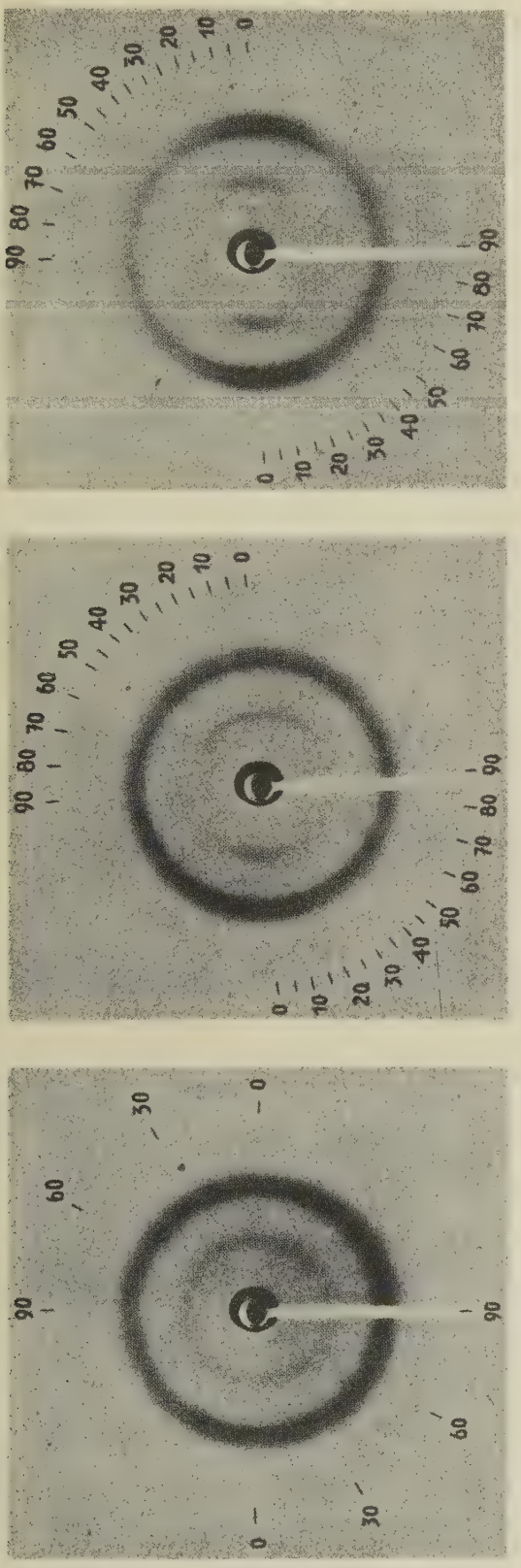
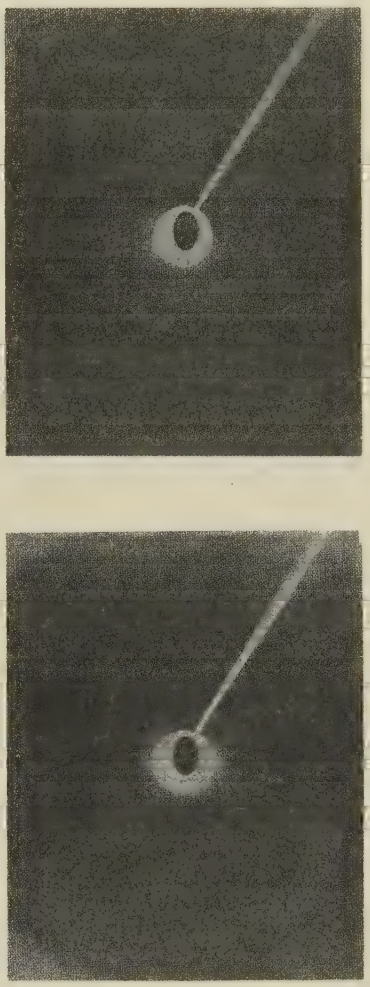


Fig. 3
Umzeichnung der Photometerkurven in Fig. 2 auf Intensität.



a: ungedehnt b: 20 Proz. gedehnt c: 56 Proz. gedehnt

Fig. 1. Zum Vergleich trockener, verschieden stark vorgedehnter Fäden.



a: lufttrocken Vergleichspräparat b: Präparat mit $q_{II} = 3.3$

Fig. 5. Paar von Aufnahmen, hergestellt in der Vergleichskamera.

Diagramme bringen wir die zu Fig. 1c gehörigen Photometerkurven in Fig. 2. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe jeweils der einen Hälfte der Photometerkurve, d. h. der Photometrierung vom Mittelpunkt nach einer Seite. Die Winkel, unter welchen photometriert wurde, sind bei den einzelnen Bildern angegeben. Diese Kurven müssen dann auf Intensität umgezeichnet werden. Um einen Zusammenhang zwischen Photometerausschlag und Intensität zu gewinnen, braucht man einerseits die Gradationskurve (Zusammenhang zwischen Energie der auffallenden Röntgenstrahlung und Schwärzung), die, wie auch eine selbst durchgeführte Nachprüfung ergab, bis zu einem Schwärzungsgrad von 1,0 streng linear verläuft, und andererseits den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Photometerausschlag, der durch Photometrierung eines Eichkeiles festgestellt wurde. Durch Kombination beider Zusammenhänge gewinnt man die Beziehung zwischen Energie und Photometerausschlag, die in Form eines „Auswertungslineals" niedergelegt wurde. Durch punktweise Umzeichnung der Photometerkurven aus Fig. 2 entstanden so die Kurven in Fig. 3.

Zur Auswertung mußte vor allem der Untergrund eingezeichnet werden, was in der in der Fig. 3 ersichtlichen Weise geschehen ist. Eine gewisse Willkür ist dabei nicht auszuschließen. Verschiedene Versuche in dieser Richtung zeigten aber, daß der Einfluß auf das Endergebnis verhältnismäßig geringfügig ist.

Das jeweils linke Maximum rührt von der innersten Äquatorinterferenz her. Die Fläche, welche die Intensitätskurve mit dem Untergrund einschließt, ist dann ein Maß für die Intensität dieser Interferenz. Namentlich bei größeren Winkeln γ wird diese Fläche teils wegen der erwähnten Unsicherheit in der Einzeichnung des Untergrundes, mehr aber noch wegen des durch die Körnigkeit des Films bedingten zackigen Verlaufs der Intensitätskurven unsicher vermeßbar. Wir wollen daher unser Augenmerk mehr auf das jeweils rechts gelegene Maximum richten, bei welchem wegen seiner größeren Absoluthöhe die gleichen Fehlerquellen weniger ins Gewicht fallen. Es rührt von den beiden intensivsten Interferenzen des Diagramms, nämlich A_3 und A_4 her, was sich in einem Einschnitt deutlich zu erkennen gibt. Wir verzichten aber auf eine Trennung, denn es läßt sich die Summenwirkung aus A_3 und A_4 ebenso zur Bestimmung des relativen Anteiles an kristalliner Substanz verwenden wie eine Einzelinterferenz. Das weitere Vorgehen besteht dann darin, daß mit den in den Kurven in Fig. 3 gemessenen Flächen, die durch (1) angedeutete Integration graphisch durchgeführt wird. Praktisch geht man dabei folgendermaßen vor:

1. Zu den γ-Werten, d. h. den Winkeln, unter welchen die Diagramme photometriert wurden (auf Fig. 1 sowie bei den Einzelkurven in Fig. 2 und 3 angegeben), werden gemäß (2) die zugehörigen β-Werte ausgerechnet, und zwar mit $\cos \vartheta_{A_3,\,A_4} = 0{,}982$ und $\cos \vartheta_{A_0} = 0{,}9945$ (Tabelle I);
2. die in Fig. 3 gemessenen Flächen I_β werden mit den zugehörigen Werten von $\cos \beta$ multipliziert (Tabelle I);
3. es wird das so gebildete $I_\beta \cdot \cos \beta$ gegen β aufgetragen und die Fläche gemessen, welche die Kurve mit der Abszisse und den beiden Endordinaten einschließt. In Fig. 4 ist diese graphische Integration für die aus den Figuren entommenen I_β-Werte durchgeführt, und zwar einerseits für A_0, andererseits für $A_3 + A_4$. Wenn bei A_0 $2 I_\beta \cos \beta$, bei A_3, A_4 aber $\frac{I_\beta}{2} \cos \beta$ aufgetragen wurde, so hat das nur den Grund, daß dann beide Kurven mit ein und demselben Maßstab in die gleiche Figur eingezeichnet werden können. Die in dieser Figur bestimmten Flächen sind also ein Maß für die Menge des kristallinen Anteils in den Präparaten.

Wir verzichten aus Gründen der Platzersparnis darauf, die entsprechenden Kurven für die anderen Diagramme wiederzugeben, und sehen uns nur das Endergebnis an. Tabelle II zeigt daß an $A_3 + A_4$ gemessen die Mengen des kristallinen Anteils bei den drei Diagrammen um nur etwa 8 Proz. schwanken. Bei A_0 sind die Unterschiede noch etwas größer. Insgesamt liegen die Versuchsfehler wohl in der gleichen Größenordnung wie diese Schwankungen. Mit Sicher-

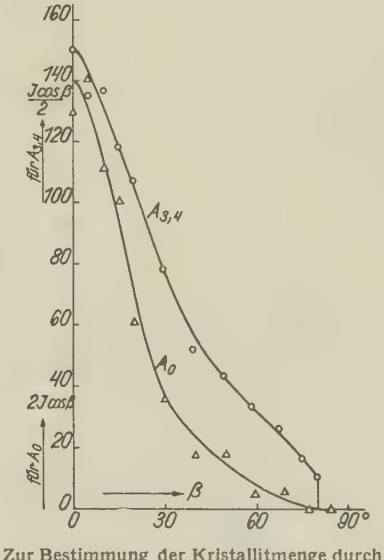


Fig. 4. Zur Bestimmung der Kristallitmenge durch graphische Integration.

heit ist also eine Veränderung der Menge des kristallinen Anteils nicht feststellbar. Mißt man den Unterschieden eine reale Bedeutung zu, dann ist sogar ein Absinken der Menge des kristallinen Anteils anzunehmen. Keinesfalls liegt aber ein Kautschukeffekt vor, d. h. eine Zunahme der kristallinen Menge.

Wir wollen uns noch einmal vergegenwärtigen, daß es sich um Fäden handelt, die im gequollenen Zustand gedehnt und nachher getrocknet wurden. Wenn es sich nun herausgestellt hat, daß kein die Fehlergrenzen übersteigender Unterschied in der Menge des kristallinen Anteils vorliegt, so könnte man im Sinne der Vorstellung des Kautschukeffektes immerhin vermuten, daß bei der Dehnung selbst ein solcher aufgetreten ist, die nachherige Trocknung aber ausgleichend wirkt, indem dabei in allen Fällen eine Zunahme der kristallinen Menge auf den gleichen Endbetrag erfolgt.

Zur Prüfung einer solchen Möglichkeit dient die Serie II, in welcher die Trocknung eines ungedehnten Fadens verfolgt wird. In Serie III schließlich wird die Frage des Kristallisierens bei der Dehnung eines gequollenen Fadens direkt untersucht.

2. Vergleich ungedehnter, verschieden weit entquollener Fäden (Serie II).

Von einer Reihe verschieden dicker Fäden wurde, wie eingangs beschrieben, der dickste an der Luft vollständig getrocknet (Dicke $d = 0{,}71$ mm), und die anderen dünneren jeweils so weit, daß möglichst genau der gleiche Dickenwert erreicht wird. Dieses Ziel war nicht immer leicht zu erreichen, weil die Trocknung sehr rasch erfolgt. Hat man unter dem Mikroskop das Erreichen der richtigen Dicke festgestellt, so tritt beim Einschmelzen des Fadens in die Kapillare häufig noch eine erhebliche Änderung auf. Immerhin ist bei den zu den Versuchen verwendeten Fäden die gewünschte Dicke, wie Tabelle III zeigt, in brauchbarer Näherung erreicht worden (Ersichtlich an Spalte $\left(\frac{d_{II}}{d_I}\right)^2$). Ferner wurde ein Faden besonders scharf, nämlich über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Es lag dann eine Reihe von Fäden etwa gleicher Dicke und verschiedenen Quellungsgrades q_{II} vor, und zwar vom scharf getrockneten Präparat bis zu einem Quellungsgrad von etwa 5.

Die Bestimmung der relativen Menge des kristallinen Anteils erfolgt in der Weise, daß in der Vergleichskamera ein und dasselbe Präparat, nämlich der luftgetrocknete Faden der Reihe nach mit allen anderen Fäden verglichen wird. Fig. 5 (s. Tafel I) zeigt ein solches Paar von Röntgenauf-

Tabelle III.

Äquator			Pol						
h_I	h_{II}	$I_{Äqu.} = \frac{h_{II}}{h_I}$	h_I	h_{II}	$I_{Pol} = \frac{h_{II}}{h_I}$	$\bar{I} = \frac{I_{Äqu.} + I_{Pol}}{2}$	$\left(\frac{d_I}{d_{II}}\right)^2$	$\bar{I} \cdot \left(\frac{d_I}{d_{II}}\right)^2$	q_{II}	$\bar{I}\left(\frac{d_I}{d_{II}}\right)^2 \cdot q_{II}$
24	19	0,81	24	21	0,88	0,84	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}71}\right)^2 = 1{,}00$	0,84	1,19	1,00
23	17	0,76	25	17	0,68	0,72	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}69}\right)^2 = 1{,}06$	0,76	1,35	1,02
21	9	0,43	20	9	0,46	0,45	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}71}\right)^2 = 1{,}00$	0,45	2,6	1,14
22	7,5	0,34	24	7	0,29	0,32	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}69}\right)^2 = 1{,}06$	0,34	3,30	1,11
24	6,5	0,27	23	5	0,22	0,25	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}76}\right)^2 = 0{,}88$	0,22	5,00	1,08
20	21	1,05	20	22	1,1	1,08	$\left(\frac{0{,}71}{0{,}67}\right)^2 = 1{,}12$	1,21	0,89	1,08

nahmen. Das Ergebnis der Vermessung und Auswertung von 6 solchen Paaren gibt Tabelle III. Die mit dem Index I bezeichneten Angaben beziehen sich auf den lufttrockenen Faden, die mit II bezeichneten auf den jeweils damit verglichenen. Wir verzichten auf die Wiedergabe der experimentellen Belege im einzelnen (Diagramme, Photometerkurven und Umzeichnungen) und wollen gleich das in der Tabelle III niedergelegte Material besprechen.

Da an den Diagrammen kaum Orientierungseffekte merkbar sind, genügt es, sie am Pol und Äquator zu photometrieren. In ganz gleicher Weise, wie wir im vorigen Abschnitt geschildert haben, wurden die Photometerkurven auf Intensität umgezeichnet, der Untergrund eingezeichnet und nun — etwas von dem Vorgehen der Serie I abweichend — als Maß für die Intensität der Interferenz $A_3 + A_4$ die Höhe h des vom Untergrund aus gemessenen Maximums genommen. Der Quotient $\frac{h_{II}}{h_I}$ liefert also die relative Intensität. Sie wurde für den Äquator und Pol der Aufnahme getrennt bestimmt (die sich ergebenden kleinen Unterschiede sind wohl zum Teil auf Versuchsfehler, zum Teil auch auf kleinere Orientierungseffekte zurückzuführen), und über beide Größen gemittelt. An der so gewonnenen Größe $\bar{I}$ ist noch eine Korrektur für die Dickenunterschiede der Präparate anzubringen. Solange diese Unterschiede klein sind, genügt es, mit dem Querschnittsverhältnis bzw. dem Quadrat des Quotienten der Durchmesser $\left(\frac{d_I}{d_{II}}\right)^2$ zu multiplizieren. Die Größe $\bar{I} \cdot \left(\frac{d_I}{d_{II}}\right)^2$ ist also die Menge an Kristalliten in den Präparaten, relativ zum lufttrockenen Präparat, bezogen auf das gleiche Volumen. Will man aber den Kautschukeffekt untersuchen, so muß man auf gleiches Trockenvolumen beziehen, denn es ist klar, daß ein z. B. auf den Quellungsgrad $q = 5$ gequollener Faden pro Volumeinheit eine kleinere Kristallitmenge enthält wie ein trockener. Die Umrechnung auf Trockensubstanz erfolgt einfach durch Multiplikation mit dem Quellungsgrad q_{II}. Neben den Quellungsgraden über 1 fällt der Quellungsgrad 0,89 der letzten Zeile auf. Es handelt sich hier um den über Phosphorpentoxyd getrockneten Faden, dessen Volumen, relativ zum lufttrockenen Faden, 0,89 beträgt.

Die letzte Spalte gibt dann den endgültigen Wert der relativen kristallinen Menge, der, wie wir sehen, nahe bei 1 liegt. Alle Präparate haben also innerhalb der Fehlergrenzen eine auf Zellulosetrockengewicht bezogene gleiche Menge an kristalliner Substanz, womit bewiesen ist, daß bei der Trocknung im ganzen Bereich von $q = 5$ bis zu dem über Phosphorpentoxyd getrockneten Präparat keine Kristallisation eintritt.

3. Vergleich gequollener, verschieden weit gedehnter Fäden (Serie III).

Wenn also weder bei Dehnung + Trocknung (Serie I), noch bei Trocknung allein (Serie II) eine Änderung der Menge des kristallinen Anteils erfolgt, so ist zu erwarten, daß auch bei dem mit einer gewissen Entquellung verbundenen Dehnungsvorgang — ohne nachherige Trocknung — keine Kristallisation festzustellen ist. Dennoch soll die Prüfung durchgeführt werden. Wir begnügen uns aber mit einer kurzen Wiedergabe der Ergebnisse.

Es wurde eine Serie verschieden dicker Fäden vom Quellungsgrad $q_a = 5{,}38$ hergestellt, und nun der dickste Faden soweit als möglich gedehnt. Es konnte dabei eine Entquellung bis auf $q_e = 3{,}43$ erzielt werden. Die dünneren Fäden wurden jeweils weniger, und zwar gerade so weit gedehnt, daß die gleiche Dicke von 0,75 mm erreicht wurde. Von den Präparaten wurden unter Verwendung der Konstanthaltungsanlage Aufnahmen hergestellt unter langsamer Drehung der Präparate um die Strahlachse. Die Auswertung der Diagramme erfolgte in der beschriebenen Weise; Tabelle IV bringt die Ergebnisse, die wir kurz besprechen wollen:

q_a und q_e sind Anfangs- und Endquellungsgrad, also Quellungsgrad vor bzw. nach der Dehnung. h bedeutet wieder die maximale Höhe der Interferenz $A_3 + A_4$. Eine Korrektur auf Dicke war hier, zum Unterschied von Serie II, nicht erforderlich, denn es gelang verhältnismäßig leicht, den Dehnungsvorgang jeweils gerade so weit zu treiben, daß die gewünschte Dicke von 0,75 mm erreicht wurde.

Tabelle IV.

q_e	h	v	F	$h \cdot F$	$\frac{q_e}{q_a}$	$hF\frac{q_e}{q_a}$
5,38	10,3	1	1	10,3	1,0	10,3
5,32	10	1,02	1	10	0,99	9,9
5,14	9,8	1,06	1,01	9,9	0,96	9,5
4,90	10,7	1,14	1,02	10,9	0,91	9,9
4,61	12	1,24	1,04	12,5	0,85	10,6
3,82	12,8	1,49	1,08	13,8	0,71	9,8
3,43	13,2	1,62	1,10	14,5	0,64	9,3

Andererseits ist aber hier eine Korrektur gemäß (3) wegen der Rotation des Präparates anzubringen. In der dritten Spalte der Tabelle IV ist der Dehnungsgrad v für die einzelnen Versuche aufgeführt. Er wurde tatsächlich nur für den am stärksten gedehnten Faden zu $v = 1{,}62$ bestimmt und für die anderen mit Hilfe des Quel-

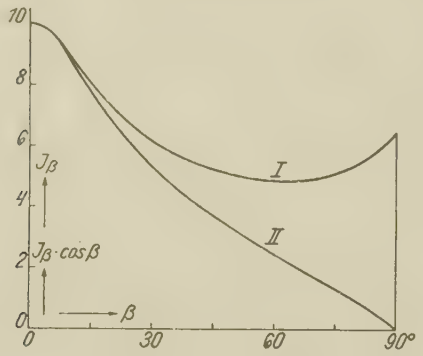


Fig. 6. Zur Bestimmung des Korrekturfaktors F. Kurve I entspricht I_β und Kurve II $I_\beta \cdot \cos\beta$.

lungsgrades q_e linear interpoliert, was nach Hermans zulässig ist. Bei bekannter Dehnung ergibt sich nach Baule, Kratky und Treer[13]) der Orientierungsverlauf für A_0 und A_4. Die ausgezogene Kurve in Fig. 6 stellt diesen für den höchsten Dehnungsgrad von $v = 1{,}62$, und zwar für A_4 dar[14]). Die Fläche, welche diese Kurve mit der Abszisse und den Ordinaten für $\beta = 0$ und $\beta = 90^0$ einschließt, liefert das Integral

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\beta \cdot d\beta$$

Zeichnen wir nun die Kurve $I_\beta \cdot \cos\beta$ ein, so erhalten wir wieder durch die entsprechende Fläche das Integral

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_\beta \cdot \cos\beta \cdot d\beta.$$

Durch Ausmessen und Multiplizieren mit $\frac{\pi}{2}$ finden wir dann sofort gemäß Beziehung (3) F zu 1,10.

Der größte auftretende Korrekturwert ist also nur 1,10. Da andererseits für den ungedehnten Faden $F = 1$, so liegen also alle Korrekturwerte zwischen 1 und 1,10. Es genügt unter diesen Umständen, wenn wir die Werte bei den dazwischen liegenden Dehnungsgraden durch eine lineare Interpolation feststellen, denn wie eine Abschätzung zeigt, kann der sich dadurch ergebende Fehler nicht größer als 2 Proz. sein.

[13]) Siehe Fußnote 12.

[14]) Nach B. Baule, O. Kratky und R. Treer, loc. cit., ergibt sich aus $v = 1{,}62$, Anfangsquellungsgrad $q_a = 5{,}38$ und Endquellungsgrad $q_e = 3{,}43$ der „Äquivalenzdehnungsgrad" $v_a = v\sqrt[3]{\frac{q_a}{q_e}}$ zu 1,88. In Fig. 6 der genannten Untersuchung ist der Orientierungsverlauf für $v_a = 1{,}89$ angegeben, der für Fig. 6 der vorliegenden Untersuchung übernommen werden konnte.

Die so gewonnenen F-Werte sowie das Produkt auf h und F sind in Tabelle IV angegeben.

Wenn man schließlich durch Multiplikation mit $\frac{q_a}{q_e}$ auf gleiche Quellung korrigiert, so erhält man in dem in der letzten Spalte der Tabelle IV angegebenen Ausdruck ein endgültiges Maß für die Menge des kristallinen Anteils, bezogen auf gleiches Gewicht an Trockensubstanz.

Es hat sich also die Vermutung bestätigt, daß auch bei diesem Vorgang eine einwandfrei feststellbare Änderung der Menge des kristallinen Anteils nicht stattgefunden hat.

Es scheint demnach bei der Wiederfällung der Zellulose eine bestimmte Kristallitmenge zu entstehen, die sich bei Dehnungen, Entquellungen und kombinierten Vorgängen nicht mehr ändert. Ein „Kautschukeffekt" ist in keiner Weise feststellbar. Eher weisen die letzten Spalten der Tabellen II, III und IV auf eine gewisse Zerstörung von kristallinen Mengen durch Trocknungs- und Dehnungsvorgänge hin, doch sind die Effekte zu klein, um in Anbetracht der verschiedenen Fehlerquellen als sicher reell angesehen werden zu können.

Zusammenfassung.

An Hydratzellulosefäden werden Dehnungen, Entquellungen und kombinierte Veränderungen durchgeführt. Eine sorgfältige Bestimmung der Menge des kristallinen Anteils im Verlaufe dieser Vorgänge zeigt, daß eine Veränderung desselben innerhalb der Fehlergrenzen von etwa ±10 Proz. nicht stattfindet, ein „Kautschukeffekt", d. h. die Zunahme der Kristallitmenge bei der Dehnung also nicht vorliegt. Die im Moment der Regeneration der Hydratzellulose gebildete Kristallitmenge bleibt also bei Dehnungs- und Entquellungsvorgängen offenbar in erster Näherung unverändert.

Die röntgenographische Methodik der Bestimmung von Kristallitmengen bei Objekten mit Faserstruktur wird beschrieben.

* * *

Herrn Prof. Thiessen danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchung. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat uns in dankenswerter Weise Sachbeihilfen zur Verfügung gestellt und die Arbeit durch Verleihung eines Forschungsstipendiums (S.) ermöglicht. — Den technischen Assistentinnen, Fräulein Zuchy und Fräulein Neugebauer, danken wir für ihre verständnisvolle und ausdauernde Mitarbeit.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Über die Naßfestigkeit regenerierter Zellulosefasern.[1])

Von P. H. Hermans (Utrecht, Holland). (Eingegangen am 1. August 1944)

In letzter Zeit hat K. Lauer[2]) sich in mehreren Arbeiten mit der Frage beschäftigt, warum beim Befeuchten die Festigkeit natürlicher Fasern wie Ramie und Baumwolle zunimmt, hingegen die Festigkeit der regenerierten Fasern sehr bedeutend heruntergeht. Lauer hat schon diejenigen Tatsachen angeführt, aus denen klar hervorgeht, daß weder die größere Quellung der Kunstfasern an sich, noch die andere Gittermodifikation ihres kristallinen Anteiles oder ihr niedrigerer Durchschnittspolymerisationsgrad mit dieser Erscheinung etwas zu tun haben können. Auch der Orientierungsgrad ist damit nicht direkt verknüpft, da die relative Naßfestigkeit auch bei ganz verschiedener Orientierung nahezu unverändert bleibt. Er schließt dann, daß ein „bisher nicht beachteter Unterschied im Bauprinzip beider Faserarten", der wahrscheinlich in den amorphen Anteilen zu suchen sei, eine Rolle spielen muß. In seiner letzten Abhandlung entwickelt er dann darüber eine Theorie, die auf sehr speziellen Annahmen fußt und die uns nicht sehr überzeugend erscheint.

Wir haben über den mutmaßlichen Grund der betreffenden Erscheinung schon seit Jahren in Vorträgen eine Vorstellung vertreten, die sich einem fast von selbst aus Betrachtungen über den Bau und den Deformationsmechanismus der Zellulosegele aufdrängt, und es ist daher vielleicht zweckmäßig, sie hier neben der Lauerschen zur Diskussion zu stellen. Sie unterscheidet sich zunächst von dieser darin, daß sie von einer anderen Ansicht über den Mechanismus des Zerreißvorganges ausgeht.

Wie Lauer mit Recht hervorhebt, hat man sich dabei meistens ein aneinander Abgleiten von Molekülketten unter Überwindung von seitlichen Kohäsionskräften gedacht. Diese Idee hat wahrscheinlich Fuß gefaßt, weil die Höchstwerte der an Fasern gemessenen Bruchspannungen bloß ein sehr kleiner Bruchteil von denen darstellen, die man für das Zerreißen der Molekülketten selbst berechnet. Wir haben schon vor Jahren darauf hingewiesen, daß die aus der Zerreißarbeit des Kettenmoleküls errechnete „theoretische" Festigkeit (welche die Bruchfestigkeit des Zelluloseeinkristalles in der Richtung der Faserachse darstellen würde) eine sinnlose Zahl ist. Falls der Versuch den dabei zugrundegelegten theoretischen Voraussetzungen gemäß verliefe, würde der ganze Kristall beim Zerreißen heftig explodieren![3]) In Wirklichkeit wird es sich (auch bei einem dem Einkristall ähnlichen Gebilde) nie um ein gleichzeitiges Zerreißen aller im betrachteten Faserquerschnitt vorhandenen Ketten handeln, sondern, wegen immer vorhandenen Abweichungen von den idealen Verhältnissen, um ein nacheinander Abreißen einzelner Ketten. Die gegenüber der theoretisch berechneten enttäuschend niedrigere Festigkeit der wirklichen Objekte ist daher gar kein Grund, das Zerreißen der Molekülketten beim Bruchvorgang auszuschließen. Einen ähnlich großen Unterschied zwischen der auf Grund idealer Verhältnisse berechneten und der experimentell gefundenen Festigkeit findet man ja bei allen festen Materialien. Beim aus einem Ionengitter bestehenden Steinsalzkristall ist dieser Unterschied doch auch kein Grund zur Annahme, daß beim Zerreißen keine Ionengitterkräfte überwunden würden!

Man versuche sich einmal vorzustellen, wie ein durch Vulkanisation weitgehend vernetzter Kautschuk bzw. ein durch Zugabe von Divinylbenzol vernetztes Polystyrol zerreißen könnte, ohne daß zugleich auch Molekülketten zerrissen würden.

Man ist sich schon längst darüber klar, daß die niedrige experimentelle Bruchspannung fester Materialien durch eine als Keilwirkung bezeichnete Erscheinung bedingt wird. Infolge von Fehlern bzw. statistischen Ungleichmäßigkeiten in der Struktur, verteilt sich die angelegte Spannung ungleichmäßig über dem Querschnitt. Sie kann lokal, an bestimmten Stellen also, weit über den Mittelwert hinaussteigen. Dort nimmt der Bruchvorgang seinen Anfang und pflanzt sich dann an den Rändern der lokal entstandenen (oder etwa schon vorhandenen) kleinsten Querspalten rasch fort.

Wo können wir nun eine solche ungleichmäßige Spannungsverteilung über den Querschnitt eher recht gut verstehen als gerade bei der Kunstfaser, die ihre Entstehung so rohen Vorgängen, wie die Koagulation einer makromolekularen Lösung und die nachfolgende Dehnung des dabei entstandenen ungleichmäßig gebauten molekularen Netzgerüstes sie darstellen, verdankt? Das gleiche gilt für ein durch willkürlich verteilte Schwefelbrücken vernetztes Aggregat statistisch verknäuelter Kautschukmoleküle.

[1]) Mitteilung Nr. 15 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

[2]) K. Lauer, J. makromol. Chem. **1**, 97 (1943); Kolloid-Z. **107**, 93 (1944).

[3]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 63 (1939).

Hinzu kommt, daß Arbeiten von O. Kratky und von uns selbst nahegelegt haben, daß bei der Deformation von Zellulosegelen eher eine Art Zusammenziehen von bei der Koagulation vorgebildeten netzartigen Strukturen stattfindet als ein Aneinanderabgleiten von Molekülketten. Der erstgenannte Vorgang schließt gewissermaßen gerade den letztgenannten aus.

Gehen wir nun von der Vorstellung aus, daß beim Zerreißen einer Faser auch Kettenmoleküle zerrissen werden[4]), dann können wir für die uns jetzt beschäftigenden Tatsachen eine ganz einleuchtende Erklärung finden.

Wir wollen dazu zunächst ein makroskopisches Bild betrachten. Zwischen den Backen irgend eines Zerreißapparates (Fig. 1a) seien n gleichlange und genau gleichbeschaffene Drähte gespannt. Im Zerreißversuch wird dann eine Bruchkraft registriert werden gleich n mal die Bruchkraft f des Einzeldrahtes. Sind die Fäden von ungleicher Länge (Fig. 1b), dann werden sie nacheinander brechen, und die registrierte Maximalkraft wird im allgemeinen die Bruchfestigkeit des Einzeldrahtes f nicht überschreiten.

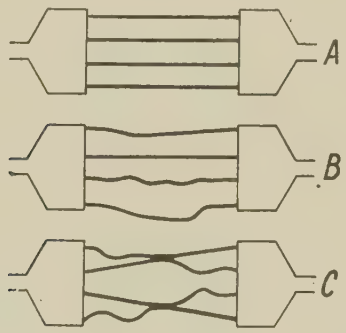


Fig. 1

Wenn die Fäden fast die gleiche Länge haben, sind im Augenblick, in dem der kürzeste Draht bricht, die übrigen noch im Stadium der elastischen Dehnung, und die registrierte Maximalkraft wird auch kleiner als n mal f bleiben.

Da es in der Praxis bei der Übertragung von Zugkräften durch mehrere Einzeldrähte oder Seile gleicher Länge schwer ist, genau gleiche Länge aller zu realisieren, hilft man sich, indem man sie durch Torsion zu einem Kabel vereinigt. Die Kabelkonstruktion hat den Zweck, mittels des Hinzukommens seitlicher Reibungskräfte die Last möglichst gleichmäßiger über alle Einzeldrähte zu verteilen.

In unserem Beispiel (Fig. 1c) können wir durch zweckmäßig gewählte feste „Lotstellen" die registrierte Maximalkraft der vier ungleich langen Drähte erhöhen. In der in der Zeichnung dargestellten Anordnung würde sie z. B. das doppelte von f betragen. Aber ebenso kann man durch ähnliche Lotstellen die Festigkeit des Systems der vier genau gleich langen Drähte aus Fig. 1a auf weniger als $4f$ herabsetzen. Wir können uns ja in der Fig. 1c ebensogut denken, daß die 4 Drähte genau gleich lang wären. Die Maximalspannung wird dann für die gezeigte Anordnung nach wie vor $2f$ betragen.

Wir können es auch so behaupten: ein aus n-Drähten genau gleicher Länge nicht ordnungsgemäß gewundenes Kabel mit vielen Litzen (Fig. 2) wird immer schwächer sein als nf. Dagegen wird ein System aus n ungleich langen Drähten, in ebensolcher Weise zu einem schlechten Kabel tordiert, tragfähiger sein als wenn es gar nicht gewunden wäre.

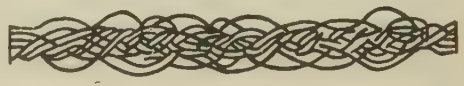


Fig. 2

Jetzt wird die Analogie mit unserem Problem klar sein: Die Ablagerung der Einzelketten in den natürlichen Fasern ist ja von der Natur (auch in den amorphen Bereichen) wohl ganz gleichmäßig besorgt worden. Sorgen wir dafür, daß sie sich beim Reißversuch unbehelligt von seitlichen Kohäsionskräften auch möglichst gleichmäßig anspannen können (und das ist ja der Fall in der nassen Faser, wo die seitlichen Kohäsionskräfte durch Wasserbindung geschwächt sind), dann werden wir eine hohe Bruchfestigkeit finden. In der trockenen, etwas eingeschrumpften Faser liegen die Ketten in den amorphen Bereichen wohl nicht mehr ganz gerade gestreckt, und sie sind durch viele Haftpunkte am gleichmäßigen Anspannen behindert (vgl. Fig. 1c). Sie haben dann eher die Tendenz, etwas nacheinander als gleichzeitig zu zerreißen. Daher ist die Festigkeit der trokkenen Faser etwas niedriger.

Bei der Kunstfaser liegen die Verhältnisse umgekehrt. Das sehr ungleichmäßige, bei der Verstreckung zugezogene molekulare Netz begünstigt das nacheinander Reißen einzelner Ketten, und zwar insbesondere dann, wenn keine kräftigen Haftpunkte in den amorphen Anteilen vorhanden sind (nasse Faser; Fig. 1b). In der trockenen Faser findet hingegen, infolge des Vorhandenseins zahlreicher Haftpunkte, eine teilweise Neutralisation der ungünstigen Verhält-

[4]) Vgl. auch K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie II (Leipzig 1940), 310. Einen Beweis dafür, daß der Zerreißvorgang nicht bloß mit einem Abgleiten unter Überwindung von sekundären Valenzkräften verknüpft sein kann, liefert auch die von Sakurada für native und von uns selbst für regenerierte Fasern gemachte Feststellung, daß die Festigkeit der Fasern durch Nitrieren unverändert bleibt.

nisse statt (Kabeleffekt!). Die Festigkeit ist daher in trockenem Zustande größer als im nassen. Die beobachtete Beeinflussung der Bruchdehnung erklärt sich ebenfalls leicht aus dem Bild.

Es ist also durchaus richtig, wenn Lauer sagt, daß beim Durchnässen die Dehnbarkeit deshalb immer zunimmt, weil durch das Wasser Nebenvalenzen gelockert werden. Das gilt für native und regenerierte Fasern in gleicher Weise.

Die von Lauer beobachtete Tatsache, daß die Imbibition mit organischen Flüssigkeiten die Festigkeit natürlicher und künstlicher Fasern im gegensätzlichen Sinne beeinflußt, läßt sich aus dem gleichen Gesichtspunkte heraus ebenfalls leicht verstehen.

Methylalkohol wirkt qualitativ wie Wasser, da auch er Haftpunkte zu lösen imstande ist (erhebliche Quellung, hohe Sorptionswärme). Bei der Durchtränkung mit anderen organischen Flüssigkeiten, die im umgekehrten Sinne wirken wie Wasser, ist zu bedenken, daß dabei Wasser aus der Faser vertrieben wird[5]). Ihr Effekt ist also dem Effekt einer Austrocknung gleich zu setzen, und die angegebenen Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften liegen auch durchaus in der gleichen Größe, wie die durch Trocknen erhaltenen (vgl. die Angaben in der ersten der in Fußnote 2 zitierten Arbeiten). Im Falle der Essigsäure dürfte der Effekt bei der Baumwolle vielleicht noch besonders dadurch verstärkt sein, daß nach Lauers Angaben[6]) in dieser Flüssigkeit zunächst eine besonders große Längenkontraktion stattfindet (deren Deutung übrigens noch nicht klar ist)[7]).

Unser Erklärungsversuch ist in Übereinstimmung mit den Behauptungen Lauers:

daß die Ordnung in den amorphen Faserbereichen eine entscheidende Rolle spielt,

daß diese durch den Zustand der Zellulose-lösung und durch die Koagulation vorbestimmt wird[8]),

daß durch den Verstreckungsvorgang die Ordnung der Netzstrukturen nicht mehr grundsätzlich verändert wird.

Diesen Aussagen können wir durchaus beipflichten. Wir bemerken aber, daß die von Lauer aus unseren Modellbetrachtungen am Zellulosemolekül[9]) gezogenen Schlußfolgerungen über die Rolle hydrophober und hydrophiler Kristallflächen uns nicht unbedenklich erscheinen und unseres Erachtens eine wohl kaum erlaubte, zu weitgehende Extrapolation einer dort von uns der Anschaulichkeit halber verwendeten Ausdrucksweise darstellen dürften.

Das Problem der Erhöhung der Naßfestigkeit künstlicher Fasern ist unserer Ansicht nach gleichbedeutend mit dem Problem, eine gleichmäßigere Ablagerung der Kettenmoleküle in der Faser zu erzielen, oder wenn man will, mit dem Problem des Aufbaues einer gleichmäßigeren Netzstruktur.

Es liegt auf der Hand, dafür nach Bedingungen zu suchen, wobei der Verstreckungsvorgang nach einem anderen Mechanismus verläuft, und zwar wobei eher ein Abgleiten von Ketten möglich ist und wobei man sich nicht bloß auf das Zuziehen einer von vornherein gegebenen ungleichmäßigen Netzstruktur festlegt.

Einen anderen Deformationsmechanismus findet man unter anderem beim Lilienfeld-Verfahren, und es hat den Anschein, als ob wir uns damit tatsächlich schon in einer günstigeren Richtung bewegen. Die bei diesem Verfahren erzielten relativen Naßfestigkeiten liegen jedenfalls schon deutlich besser.

Wir konnten mit Hilfe von quantitativen röntgenographischen Untersuchungen (über die später berichtet werden wird) feststellen, daß hier tatsächlich ein wesentlich anderer Deformationsmechanismus auftritt, der sich wahrscheinlich mehr dem ersten Kratkyschen Grenzfalle[10]) nähert als der beim üblichen Viskoseverfahren auftretende.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß an zerrissenen Fasern keine Erniedrigung der Viskosität festgestellt worden ist[11]), natürlich kein Einwand gegen die Annahme eines Sprengens von Molekülketten im Zerreißvorgang darstellt. Die Anzahl der Ketten, die zerrissen werden, kann gegenüber der Gesamtzahl der in der Faser vorhandenen verschwindend klein bleiben.

Zusammenfassung.

Für die Tatsache, daß durch Befeuchtung die Festigkeit der natürlichen Zellulosefasern erhöht und die der künstlichen Fasern erniedrigt wird, wird eine Erklärung vorgeschlagen. Der Zerreißvorgang wird dabei mit dem Zerreißen von Molekülketten in Verbindung gebracht. Das unterschiedliche Verhalten beider Faserarten ergibt sich dann als Konsequenz der Annahme, daß die Ablagerung der Ketten in den nativen Fasern eine gleichmäßigere ist als in den künstlichen.

[5]) K. Lauer gibt nicht an, wie die Imbibition mit den organischen Flüssigkeiten stattgefunden hat. Man darf jedoch wohl annehmen, daß der Faser dabei Wasser entzogen worden ist.

[6]) K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 88 (1944).

[7]) Leider gibt K. Lauer nicht an, ob die Erscheinungen reversibel sind, nämlich, ob beim Auswaschen der organischen Flüssigkeiten die ursprünglichen Eigenschaften wiederkehren.

[8]) Das haben wir schon vor vielen Jahren angenommen; vgl. z. B. Kolloid-Z. **89**, 353 (1939).

[9]) Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

[10]) Vgl. O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 159 (1940)

[11]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 73 (1940)

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKJ, Utrecht (Holland).

Beitrag zur Frage des Zusammenhanges zwischen Knickbruchfestigkeit und Spiralstruktur bei Zellulosefasern.[1])

Von P. H. Hermans (Utrecht, Holland). (Eingegangen am 1. August 1944)

In einem neulich erschienenen Aufsatz beschäftigt sich K. Lauer[2]) mit dem Problem der sogenannten „Querfestigkeit" bzw. Knickfestigkeit der Zellulosefasern. Er entwickelt darin eine Hypothese zur Erklärung der viel besseren Knickfestigkeit der nativen Fasern im Vergleich zu der der künstlichen Fasern. Diese Hypothese geht von dem spiraligen Aufbau und von der speziellen morphologischen Struktur der nativen Faser aus.

Es ist vielleicht von Interesse, hier kurz über einige schon viele Jahre zurückliegende, unveröffentlicht gebliebene Beobachtungen zu berichten, die zur Klärung dieses Problems einen Beitrag liefern dürften. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein spiraliger Aufbau die Querfestigkeit einer Faser tatsächlich erhöht, auch wenn dabei eine besondere Biostruktur nicht in Frage kommt. Die Versuche sind mit Modellfäden gemacht worden. Infolge deren großer Dicke im Vergleich mit technischen Faserarten ist ihre Quer- und Knickfestigkeit immer augenfällig niedrig[3]). Gut orientierte Modellfäden von ungefähr 0,2—0,3 mm Durchmesser kann man z. B. in lufttrockenem Zustande schon durch wenige Biegungen zerbrechen. Die normal bestimmte Bruchfestigkeit von Modellfäden ist hingegen mit derjenigen aus der gleichen Viskose in normaler Weise gesponnenen technischen Fäden durchaus vergleichbar.

Über die Beziehung zwischen Knickbruchfestigkeit und Orientierung bei Kunstfäden liegen bisher bloß zerstreute Zahlenangaben vor, aus denen hervorzugehen scheint, daß die erhaltenen Werte außerordentlich stark mit dem jeweils vorliegenden speziellen Fabrikat und somit mit den Herstellungsbedingungen schwanken können. Auch die Apparatur, mit der die Prüfung erfolgt, hat natürlich einen Einfluß.

W. Schieber[4]) hat Zahlen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß die relative Knotenfestigkeit mit zunehmender Orientierung kleiner wird. Jedenfalls liegen die für Viskosefasern erhaltenen Werte im Vergleich mit anderen Fasern schlecht. Stellt man die für Baumwolle angegebene Knickphasenzahl gleich 1000, so findet man an Hand von der Literatur entnommenen Daten die in der Tabelle I angegebenen Zahlenwerte.

Tabelle I. Relative Knickfestigkeit verschiedener Fasern (Baumwolle = 1000).

	Nach Schieber loc. cit.	Nach Staudinger*)	Nach Zart**)
Seide . . .	—	190	—
Wolle . . .	3700	2500	—
Nylon . . .	5000	2500	—
Viskosefasern	10—260	10	34—160

*) H. Staudinger, Melliands Textilber. **20**, 633 (1939).

) A. Zart, Chemie **55, 12 (1942).

H. Lohmann[5]) hat Daten über die mechanischen Eigenschaften trocken gesponnener und nachher in zunehmendem Maße in aufgequollenem Zustand nachverstreckter Azetatseiden veröffentlicht. Er findet eine starke Abnahme der Knickfestigkeit mit zunehmender Vordehnung und Längsfestigkeit. Die Knickfestigkeit fällt nach 100proz. Verstreckung von etwa 3500 beim ursprünglichen Material auf etwa 100 herab, während die Festigkeit dabei von 145 g/100den auf 253 g/100den zunimmt.

Er gibt aber zugleich an, daß bessere Querfestigkeiten erzielbar sind, wenn die Verstreckung nicht nachher, sondern gleich beim Spinnprozeß vorgenommen wird. Auch hier tritt also der Einfluß der Herstellungsbedingungen hervor.

Durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. H. Sommer verfügen wir über einige im Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem ausgeführten „Dauerbiegfestigkeitsprüfungen" an Modellfäden, die aus 8proz. Viskose hergestellt wurden. Es handelt sich dabei um zwei Reihen von Fäden zunehmender Orientierung. Die beiden Reihen unterscheiden sich bloß durch die absolute Dicke der Fäden. Verwendet wurde ein Knickbruchfestigkeitsprüfer nach Dr. Hennig. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Relative Luftfeuchtigkeit	65 Proz.
Raumtemperatur	20°
Biegewinkel	180°
Belastung	das jeweilige abgerundete 100-m-Gewicht des Fadens.

[1]) Mitteilung Nr. 16 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI (Utrecht).

[2]) K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944).

[3]) Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß Materialeigenschaften wie Knickfestigkeit, Knotenfestigkeit, Schlingenfestigkeit von der absoluten Dicke des Objektes stark abhängig sein werden. Im allgemeinen ist zu erwarten, daß ihre Werte mit steigendem Faserdurchmesser abnehmen werden; nach welcher Funktion ist allerdings nicht ohne weiteres vorauszusehen.

[4]) W. Schieber, Zellwolle, Kunstseide, Seide **44**, 266 (1939).

[5]) H. Lohmann, Angew. Chem. **53**, 107 (1940).

Biegegeschwindigkeit
120 Doppelbiegungen/Min.
Mittel aus je 10 Einzelwerten.

Die Beobachtungen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II. Knickbruchfestigkeit von Modellfäden zunehmender Orientierung.

v (Vordehnung als Xanthogenat)	Metr. Feinheitsnummer (Titer den)	Vorspanngewicht g	Anzahl der Hin- und Herbiegungen bis zum Bruch
Isotrop	2,17 (4150)	45	14
1,4	3,01 (2990)	35	21
1,8	6,88 (1310)	15	16
2,2	8,75 (1030)	10	3
Isotrop	5,97 (1510)	17	18
1,4	8,80 (1022)	11	37
1,8	20,4 (441)	5	19
2,2	26,3 (342)	4	2

Aus diesen Werten geht hervor:

1. daß die Dauerbiegefestigkeit bei gleicher Vordehnung der Fäden um so größer ist, je feiner der Faden ist, und

2. daß die Dauerbiegefestigkeit mit zunehmender Vordehnung anfänglich, und zwar bis etwa 40 Proz. Vordehnung ($v = 1{,}4$), zunimmt, um dann wieder erheblich zu sinken, um bei einer Vordehnung von 120 Proz. ($v = 2{,}2$) sehr gering zu werden.

Die bei den höheren Orientierungsgraden sehr starke Zunahme der Sprödigkeit beim Beanspruchen auf Biegung kommt sehr auffallend zum Ausdruck. Auch bei Kunstseide beobachtet man durchwegs eine Verminderung der Dauerbiegfestigkeit und der Knotenfestigkeit mit zunehmender Orientierung.

Die für gute Bruchfestigkeit erwünschte hohe Orientierung scheint mit einer guten Querfestigkeit unvereinbar zu sein. Auch bei natürlichen Fasern liegen die Verhältnisse offenbar nicht viel anders. Es ist bekannt, daß die sehr gut orientierte Ramiefaser eine für viele Zwecke ungenügende Knickfestigkeit aufweist.

Hingegen hat die Baumwollefaser eine sehr gute Knickfestigkeit. Sie ist zwar ebenfalls aus hochorientierten Fibrillen aufgebaut, aber unterscheidet sich darin von der Ramiefaser, daß die Fibrillen stark spiralig angeordnet liegen.

Es lag daher vor der Hand einmal nachzuprüfen, ob die Veränderung der zur Faserachse parallelen Orientierung in eine mehr spiralig verlaufende auch bei Kunstfäden eine Verbesserung der Querfestigkeit hervorruft.

Wir nahmen dazu frische isotrope Zellulosefäden vom Quellungsgrad 5,5 und dehnten diese in zunehmendem Maße. Diese Fäden wurden dann zum Teil direkt getrocknet und zum Teil vorher bei konstant gehaltener Länge tordiert. Die Torsion ruft dabei eine besondere spiralige Deformation der Fäden hervor, die ebenso wie die Dehnung größtenteils plastisch ist und somit im Faden erhalten bleibt. In den tordierten Fäden stellt sich somit eine spiralige Anordnung der Textur ein. Von sämtlichen Fäden wurden Bruchfestigkeit und Knotenbruchfestigkeit in lufttrocknem Zustande bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle III (Mittelwerte aus jeweils 3—5 Bestimmungen).

Tabelle III. Bruchfestigkeit (BF) und Bruchdehnung (BD) mit und ohne Knoten für Modellfäden zunehmender Orientierung. v = Vordehnung im frisch gequollenem Zustand.

v	Nicht tordiert				Tordiert				Touren pro cm
	ohne Knoten		mit Knoten		ohne Knoten		mit Knoten		
	BF g/100 den	BD Proz.	BF g/100 den	BD Proz.	BF g/100 den	BD Proz.	BF g/100 den	BD Proz.	
isotrop	90	110	40	105	—	—	—	—	—
1,5	168	18	108	8	157	20	113	12	15
1,75	225	11	96	4	186	8	110	5	15
1,90	240	8	73	3	225	6	134	2	12
2,0	255	5	38	<1	212	5	130	2	10

Aus Tabelle III geht folgendes hervor:

1. Bei den ungedrehten Fäden durchläuft die Knotenfestigkeit ein Maximum, und zwar wieder bei einer Vordehnung von etwa 50 Proz.

2. Die Torsion an sich beeinflußt die normalen Festigkeitswerte bloß wenig.

3. Die Torsion verbessert aber die absolute und relative Knotenfestigkeit sehr bedeutend. Tordierte Fäden gaben eine sehr viel höhere Knotenfestigkeit als nicht tordierte.

In Tabelle IV haben wir noch die relativen Knotenfestigkeiten für nicht tordierte und tordierte Fäden, sowie das Verhältnis Knotenfestigkeit-tordiert zu Knotenfestigkeit-normal zusammengestellt.

Mit dem Faden $v = 2$ wurden auch noch für

Tabelle IV. Relative Knotenfestigkeit von Modellfäden in tordiertem und nicht tordiertem Zustande.

v	Relative Knotenfestigkeit		Knotenfestigkeit
	normal	tordiert	norm./tord.
isotrop	0,36	—	—
1,5	0,64	0,72	1,05
1,75	0,43	0,59	1,21
4,90	0,30	0,60	1,84
2,0	0,15	0,62	3,43

niedrigere Torsionswerte Messungen der relativen Knotenfestigkeit ausgeführt, und zwar mit dem untenstehenden Ergebnis (Tabelle V; Mittelwerte aus 5—6 Einzelbeobachtungen).

Tabelle V. Zellulosefäden; Quellungsgrad $q = 5{,}5$; Vordehnung $v = 2$.

Torsion Touren/cm	Relative Knotenfestigkeit
10,0	0,62
9,2	0,60
8,0	0,49
7,0	0,49
6,0	0,36
4,0	0,35
2,0	0,15
0	0,15

Wir können also schließen, daß die beobachtete Sprödigkeit durch Überlagerung einer spiraligen Textur über einen vorhandenen uniaxialen Orientierungzustand tatsächlich erheblich vermindert werden kann.

Durch diese Versuche wird nahegelegt, daß man die Querfestigkeit gut orientierter Kunstfasern bedeutend verbessern könnte, wenn es gelänge, ihnen vorher in gequollenem Zustande durch Tordierung eine spiralige Orientierung zu erteilen, wie sie z. B. auch die gut knickfeste Baumwollfaser aufweist.

Leider ergibt diese Forderung eine technisch wohl kaum in wirtschaftlicher Weise lösbare Aufgabe.

Es sei hier bemerkt, daß die obengenannten Versuche bloß orientierende waren. Die Torsionszahlen waren ziemlich willkürlich gewählt, und man müßte noch die optimalen Drehzahlen aufsuchen. Dabei ist auch noch zu berücksichtigen, daß man die Drehzahl pro Zentimeter umgekehrt proportional dem Durchmesser wählen muß, damit bei Fäden verschiedenen Durchmessers vergleichbare Drehzahlen angewandt werden.

Sei n = Anzahl Drehungen/cm; w = relative Verlängerung einer Zylindererzeugenden; δ = Winkel der Erzeugenden nach der Torsion gegen Achsenparallel; d = Durchmesser, so gelten die folgenden Beziehungen:

$$\operatorname{tg} \delta = dn\pi \tag{1}$$

$$\sin \delta = dn\pi/w \tag{2}$$

$$\cos \delta = \frac{1}{w} \tag{3}$$

$$w^2 = 1 + d^2 n^2 \pi^2. \tag{4}$$

Aus (3) folgt, daß, unabhängig vom Durchmesser, derselbe Winkel δ an verschiedenen Objekten gleiche Verlängerungen der Erzeugenden bewirkt. Um bei verschiedenem d gleiche Winkel δ an der Oberfläche zu erzielen, muß nach (1) die Torsionszahl n umgekehrt proportional dem Durchmesser d sein.

Formel (4) erlaubt zu bestimmen, wie groß nd maximal gewählt werden darf, damit w die Bruchdehnung des Objektes nicht überschreitet. Diese Beziehung wurde experimentell geprüft für Fäden von verschiedenem Durchmesser, die noch eine Dehnbarkeit von 10 Proz. aufwiesen. Für $w = 1{,}1$ ergibt sich $nd = 0{,}146$.

Das Ergebnis war für:

$d = 0{,}0142$ cm	$n_{ber.}$ 10,3	$n_{gef.}$ 10
$d = 0{,}00946$ cm	15,4	16
$d = 0{,}000757$ cm	19,3	20

Die Zahlen in der letzten Spalte geben die Tourenzahlen n pro Zentimeter an, bei deren Überschreitung der Faden beim Torsionsversuch brach. Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist auffallend gut.

Zusammenfassung.

Es werden Beobachtungen mitgeteilt über die „Querfestigkeit" von Modellfäden aus regenerierter Zellulose in Funktion ihrer Orientierung, sowie Beobachtungen über eine erhebliche Verbesserung dieser Materialeigenschaft durch Veränderung der uniaxialen Orientierung in eine durch Torsion erzielte spiralig verlaufende.

Aus der Zellulose-Forschungszentrale Peschelmühle der Westfälischen Zellstoff AG. Arnsberg im Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.

Über den Feinbau der Holzfaser.

Von H. Dolmetsch (Peschelmühle, Sa.) (Eingegangen am 31. Juli 1944)

In vorhergehenden Berichten[1]) wurde gezeigt, daß die bei der Natronlaugequellung hydrolytisch vorbehandelter Zellstoff-Fasern auftretenden Querspalten keine Zufallsprodukte sind, sondern daß sie durch ein quer zur Faserlängsachse verlaufendes Bauprinzip indiziert werden.

Die systematische Beobachtung der durch Quellung in Kupferoxydammoniak und besonders in Phosphorsäure verschiedener Konzentration aufgelockerten Struktur von Holzfasern aus Zellstoffen, die nach verschiedenartigen Verfahren aufgeschlossen worden waren, führten nun bei der Verfolgung des charakteristischen Verlaufs der Querspalten zur Unterteilung des dicken Mittelteils der Sekundärschicht in eine dicke, flachgängige Spirale. Dieses Strukturelement war auch schon von Schramek neben steil wendelnden Spiralbändern bei der Untersuchung der Xanthogenatquellung von Fichtentracheiden beobachtet worden[2]).

Die Beobachtung der Faserquellung in 83proz. Phosphorsäure nach Ekenstam[3]) führte uns weiter zu der Erkenntnis, daß die zunächst festgestellten dicken Spiralwindungen in parallellaufende dünne Spiralblätter unterteilt werden können, deren Dicke (1—2 μ), Steigung (ca 5°), Zahl (2—4) und Windungssinn (rechtswindend im botanischem Sinne) mit den leicht sichtbaren Windungen der das Lumen begrenzenden Spirale des sogenannten „inneren Mantels der Sekundärschicht"[4]) übereinstimmen (Fig. 1 im Text).

Dieses Bauprinzip konnte mit geringfügigen Variationen in den inneren Verdickungsschichten aller Holz- und Bastfasern sämtlicher untersuchter Pflanzen sowie auch in den Samenhaaren der Baumwolle festgestellt werden.

Die Tatsache, daß die Dicke dieser „Querspiralen" in guter Näherung mit der viskosimetrisch nach Staudinger an den betreffenden Nitrozellulosen ermittelten maximalen Molekülläge übereinstimmt, ergab unter der Annahme stäbchenförmiger, parallel zur Längsachse der Fibrillen orientierter Moleküle die theoretische Identifizierung des kleinsten Spaltstückes, in

Fig. 1. 4fache flachgängige „Grund-Querspirale" im Mittelteil der Sekundärschicht (schematisch).

das der Mittelteil der Sekundärschicht durch die Umgrenzungsflächen der bekannten Strukturelemente und unserer „Grund-Querspirale", ohne Spaltung hochpolymerer Zelluloseketten geteilt werden könnte, mit dem von Nägeli geforderten Mizell.

Diese theoretisch geforderten Zellulose-Mizelle sowie ihre regelmäßige Anordnung zu einem zusammenhängenden dreidimensionalen Zelluloseskelett konnte mit geeigneten Präparationsmethoden (Hydrolyse und sukzessive NaOH-Cuoxam-Extraktion) an Sklerenchymfasern aus Pflanzen der verschiedensten Stellung in der botanischen Systematik sichtbar gemacht werden (Fig. 2 auf Tafel IA).

Auch ihre Trennung zu den sogenannten „Farrschen Partikeln"[5]) bzw. den Wiesnerschen Dermatosomen[6]) konnte verfolgt werden. Diese wurden ganz allgemein bei der Koagulation konzentrierterer Lösungen der Zellulose oder ihrer Derivate in allen untersuchten Lösungsmitteln festgestellt, und dürften somit als noch in der ursprünglichen Ordnung zusammenhängende Kerne der Mizelle oder Kristallite anzusehen sein, deren im Innern noch parallel liegende Zelluloseketten an den Rändern durch die Quellung pinselartig auseinandergedrängt und bei der Koagulation

[1]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, J. makromol. Chem. H. 7—9 (1944); Kolloid-Z. **106**, 174 (1944).

[2]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 93 (1941); **20**, 38, (1942).

[3]) A. af Ekenstam, Svensk Pappers-Tidn. **5** (1942).

[4]) Definition nach R. Trendelenburg, Das Holz als Roh- und Werkstoff (München 1939).

[5]) W. K. Farr, J. physic. Chem. **42**, 1113 (1938).

[6]) J. v. Wiesner, S.-B. Akad. Wiss. Wien **93**, 17 (1886).

verwirrt wurden, so daß im mikroskopischen Bild ein unsichtbarer Saum von amorpher Zellulose die sichtbaren Teilchen umgibt und ihre unmittelbare Berührung verhindert.

Das Bauprinzip des Mittelteils der Verdickungsschicht schien durch diese Untersuchungen an normal aufgeschlossenen Holzfaser-Zellwänden in den Grundzügen genügend aufgeklärt zu sein. Da aber das untersuchte Material beim Aufschluß und bei den Quellungsreaktionen vermutlich stark verändert worden war, war es wichtig, die Dimensionen und die Lage der einzelnen Bauelemente in der ursprünglichen und auch nicht durch Quellung deformierten Holzfaser kennen zu lernen und auch den Aufbau der Faser chronologisch zu verfolgen.

Hierzu eigneten sich besonders mit dem Mikrotom hergestellte tangentiale Längsschnitte von weniger als der halben Faserdicke aus frischem, ungetrocknetem Fichtenholz, die in verschiedener Entfernung vom Kambium aus grünen Zweigen oder aus dem Stamm entnommen wurden, in Verbindung mit den entsprechenden Querschnitten.

I. Die chronologische Folge der Entwicklung der Wandverdickungen.

Nach Priestley[7]) wurden dünne Längsstreifen des Kambialgewebes von der Oberfläche des durch Abziehen der Rinde im Frühjahr bloßgelegten Holzkörpers von Fichtenzweigen entnommen. Die Zellwände dieses Gewebes waren sehr dünn, biegsam und elastisch und zeigten im jüngsten Stadium keinerlei Struktur und Differenzierung (Fig. 3a im Text).

Dies ist verständlich, da sich ja in diesem Stadium ein beträchtliches Längenwachstum vollzieht und die Spitzen der Zellen sich zwischen die benachbarten Zellen hineinschieben. Die schwachen Zellwände werden in diesem Stadium durch einen beträchtlichen Turgordruck straffgehalten. Der dünnflüssige Zellsaft enthält nach Priestley[8]) ca. 3 Proz. Glukose und Rohrzucker und läßt zahlreiche rundliche, lebhafte Brownsche Bewegung zeigende Körper (Stärke) erkennen. Die Zellwände des Kambialgewebes waren unlöslich in Natronlauge und Kupferoxydammoniak und färbten sich mit Chlorzinkjod braun, mit Neutralrot rot. Rutheniumrot, Kongorot und Phlorogluzin-Salzsäure ergaben keine Anfärbung.

Die Zellwand des Kambialgewebes (Primärschicht) sollte demnach weder aus Zellulose noch aus Pektin bestehen und enthält auch kein Lignin. Sie dürfte vermutlich aus einer Eiweiß-Wachs-

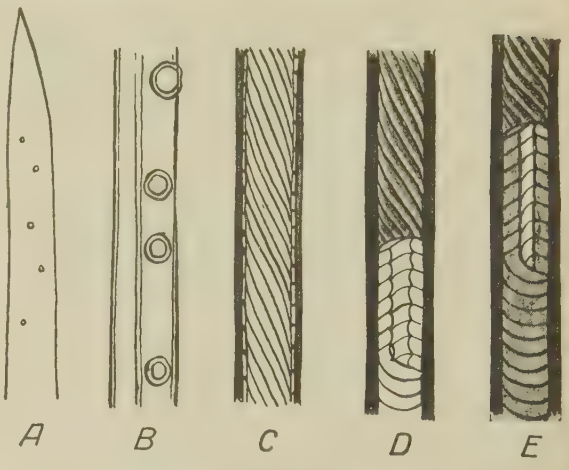


Fig. 3. Schematische Folge des Aufbaues einer Fichte-Spätholzzelle.

Kombination aufgebaut sein, ähnlich wie dies für die Primärwand der Baumwollhaare geltend gemacht wurde.

Tangentiale Längsschnitte zeigten in den darauffolgenden Zellagen die sofort nach Beendigung des Längenwachstums der jungen Holzfasern einsetzende Differenzierung: Die ganze Membran, insbesondere aber die Kanten der meist 4-, 5- oder 6eckigen Holzfasern werden verstärkt und die Ringwülste der Hoftüpfel aus demselben Material auf die primäre Membran aufgesetzt (Fig 3b im Text).

Hierauf folgt sofort eine intensive Inkrustierung dieser Elemente, die einen bedeutend höheren Grad erreicht als die Verholzung der Sekundärwand (starke Rotfärbung mit Phlorogluzin-Salzsäure). (Fig. 3c im Text.)

Gleichzeitig erfolgt an der Innenwand die Anlagerung einer regelmäßig und deutlich fibrillären steil links windenden Spiralschicht. Dieser „äußere Mantel der Sekundärschicht" besteht aus 15—20 ca. 1,2 μ dicken Fibrillenbündeln, die mit einem Winkel von etwa 60° gegen den Querschnitt ansteigen. Diese Fibrillenbündel können mechanisch (z. B. durch Schwingmahlung) weiter längs unterteilt werden und bestehen zunächst aus in Kupferoxydammoniak löslicher Zellulose. Diese Schicht verholzt ebenfalls bald durch Lignineinlagerung und verklebt hierbei stark mit der Primärschicht.

Die Fig. 4 und 5 auf Tafel IA zeigen diese steilspiralige Fibrillenschicht an Mikrotomlängsschnitten vom Frühholz der Fichte.

In Frühholzzellen wird diese steilspiralige Verdickungsschicht, die nach Kollmann[9]) der Holzfaser vor allem Zugfestigkeit verleiht, bis zu einer mehr oder weniger beträchtlichen Dicke

[7]) J. H. Priestley, Prov. of the Leeds Philos. Sa. Vol. II Par. 7, 365 (1933).
[8]) Siehe Fußnote 7.
[9]) F. Kollmann und M. Antonoff, Holz als Roh- u. Werkstoff 2, 41 (1943).

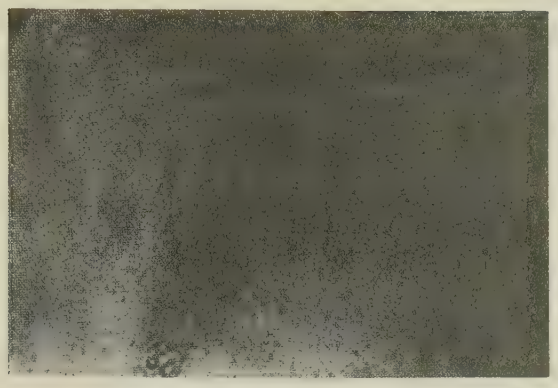


Fig. 2. Aufspaltung der Sekundärschicht einer Fichtentracheide in Fibrillen und Partikel („Dermatosomen"). Vergr. 560 mal

Fig. 4. Längsschnitt aus der steilfibrillären Verdickungsschicht der Fichten-Frühholztracheiden. Vergr. 1152 mal

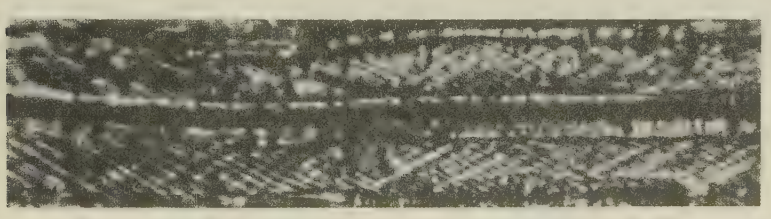


Fig. 5. Steilspiralige Verdickungsschicht der Frühholztracheiden von Fichte. Vergr. 1200 mal

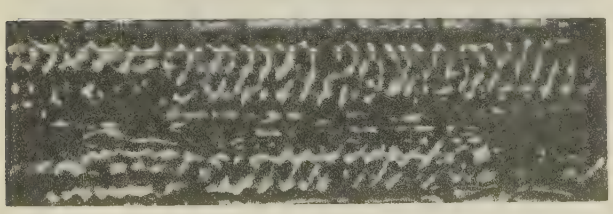


Fig. 6. Längsschnitt im jungen Spätholz von grünen Zweigen. Vergr. 1440 mal

Fig. 7. Längsschnitt im ausgereiften Spätholz. Vergr. 1200 mal

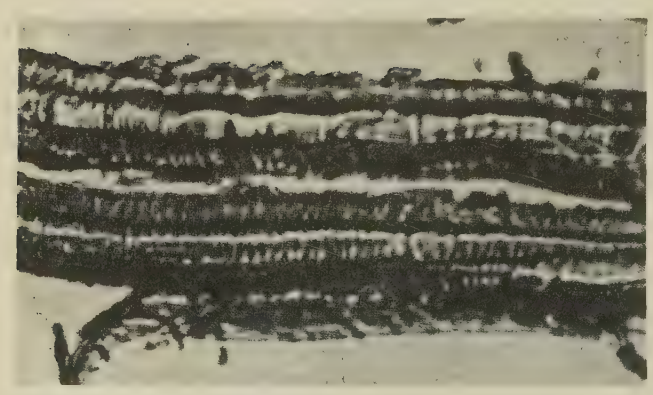


Fig. 9. Querspiralflächen in längshalbierten unbehandelten Spätholztracheiden. Vergr. 990 mal

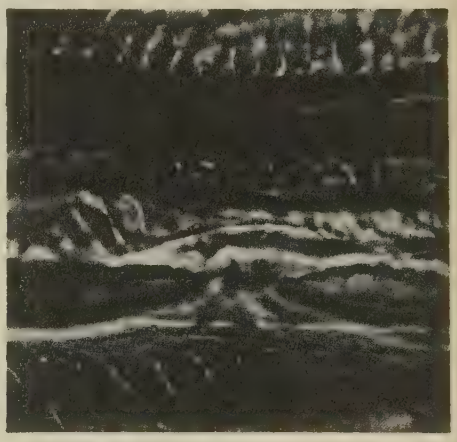


Fig. 11. Trennung der Querspiralflächen bei der Azetonextraktion nitrierter Längsschnitte. Vergr. 745 mal

Fig. 14. Übergang der Längsleisten der Primärlamelle in Spiralbänder. Vergr. 640 mal

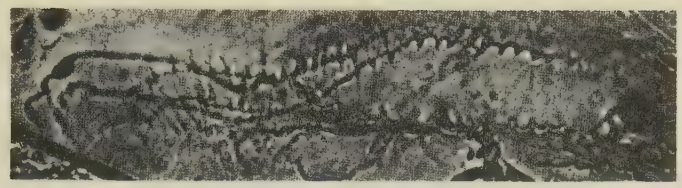


Fig. 15. Längsleisten gekreuzt von Bruchstücken der „Außenspiralen". Vergr. 400 mal

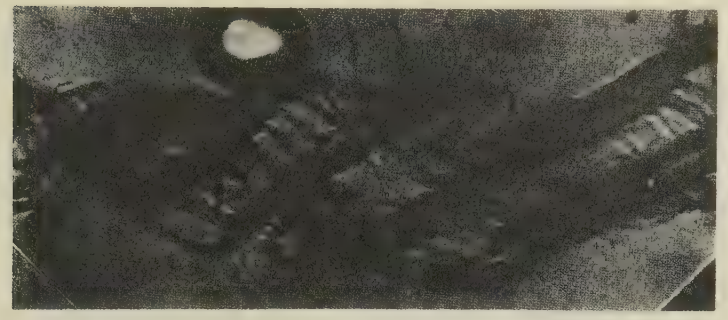


Fig. 16. Aufschlitzen einer stark inkrustierten Primärwand. Vergr. 1050 mal

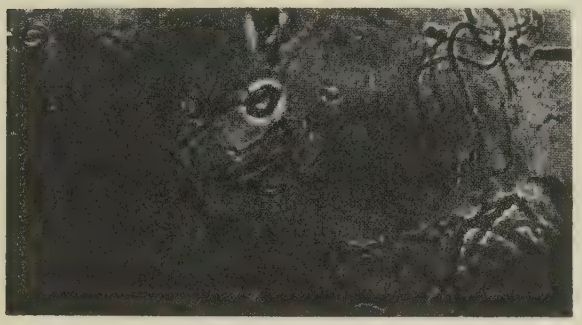


Fig. 17. Durch Aufwicklung von Längsleisten gebildete Spiralen. Vergr. 355 mal

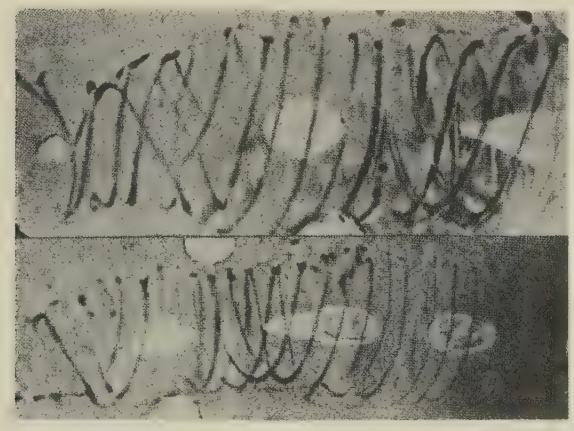


Fig. 18. Durch Aufwicklung von Längsleisten gebildete Spiralen. a: Vergr. 400 mal; b: Vergr. 320 mal

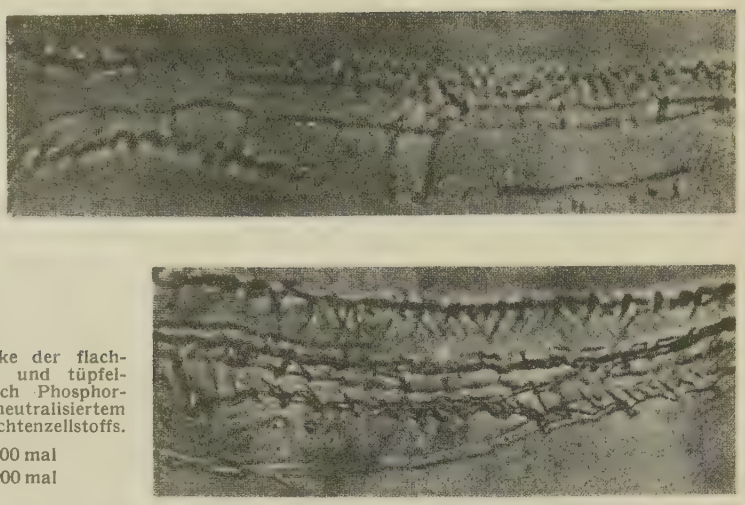


Fig. 19

Längsleisten, Bruchstücke der flachgängigen Außenspiralen und tüpfeltragende Membran nach Phosphorsäurequellung des mit neutralisiertem Na-Sulfit erkochten Fichtenzellstoffs.

a: Vergr. 500 mal
b: Vergr. 900 mal

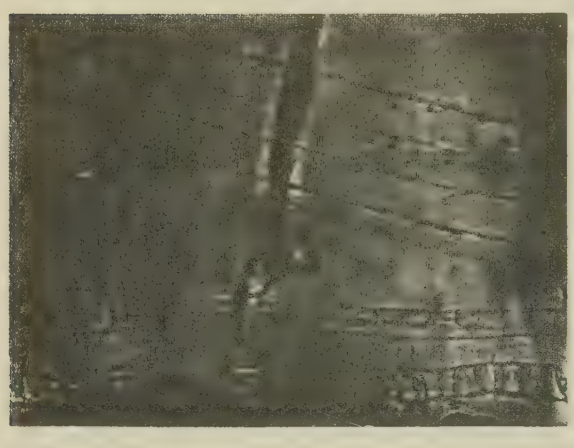


Fig. 20. Längsleisten und tüpfeltragende Membran in Phosphorsäure nach 5 Stunden. Vergr. 480 mal

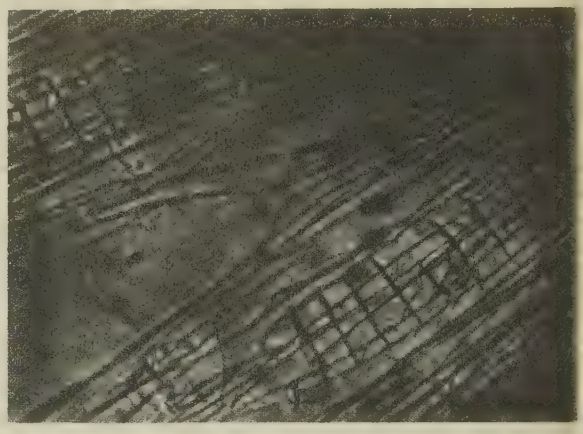


Fig. 25. Freiwerden der Kantenverdickungen in nitriertem Pappelholz nach Extraktion mit Butylazetat. Vergr. 640 mal

Fig. 26. Halse-Lignin aus Sulfathalbstoff. Vergr. 470 mal

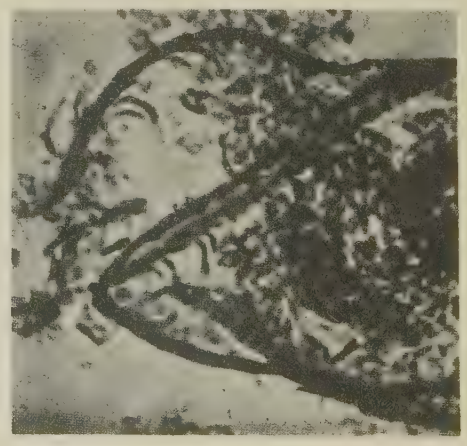


Fig. 27. Fibrilläre Aufspaltung der Halse-Lignin-Membran von Sulfat-Halbstoff. Vergr. 1050 mal

ausgebaut, bis das Protoplasma aus der Zelle verschwindet. Dagegen wird ihre Entwicklung beim Aufbau der Spätholztracheiden bald abgebrochen, worauf eine sprunghafte Schwenkung des Wachstumvorganges zur Ausbildung des zweiten, flachgängigen und rechtswindenden Spiralsystems führt (Fig. 3d im Text).

Zunächst werden die Fibrillenbündel der vorhergehenden Schicht zu einer einheitlichen Membran verkittet und einige (meist 2—4) parallellaufende Spiralgänge mit geringer Steigung aus andersartigem Material angelegt, die morphologisch den Verstärkungsleisten der Gefäßzellen analog sein dürften. Auf dieser Grundlage beginnt nun wiederum die Aposition von Zellulose in flachgängig-rechtswindenden Spiralflächen („Querspiralen"), die mit den zuvor erwähnten Spiralgängen gleichlaufen, und in meist 15—35 konzentrischen Tagesschichten. Diese Schicht dient der Tracheide in erster Linie zum Schutze gegen Druckbeanspruchung. Während die Kambialzellen und die jungen steilspiraligen Frühholzfasern unter einem beträchtlichen Turgordruck stehen, herrscht in den Spätholzfasern ein bedeutender Unterdruck der äußersten Jahresringe, was unter anderem daraus hervorgeht, daß angeschnittene frische Spätholzfasern sofort Luft oder Flüssigkeiten einsaugen.

Diese beiden Teile der Sekundärschicht lassen sich bei der Anfertigung von Längsschnitten aus frischem, ungetrocknetem Zweigholz von Fichte leicht mechanisch voneinander lösen. Bei ausgereiftem und getrocknetem Holz wird die Verklebung stabiler.

Die Fig. 6 und 7 auf Tafel I A und B zeigen den Aufbau der Mittelschicht der sekundären Wandverdickung an Mikrotomlängsschnitten von weniger als der halben Faserdicke aus den noch weichen äußeren Jahresringen von Fichtenzweigen mit ca. 1 cm Durchmesser beim Übergang von Frühholz zum Spätholz, sowie an den entsprechenden Schnitten aus dem ausgereiften Spätholz eines mittleren Jahresringes des Stammes.

Fig. 8 im Text erklärt den Verlauf der Schnitte in Fig. 7, die durch Abtrennung des obersten und untersten Drittels der Fasern das Lumen freilegen.

Die verdickte Zellwand erscheint gegen das Lumen zu begrenzt von regelmäßig gezackten Wellenlinien, wobei jedem Wellenkamm ein Gang der Querspirale entspricht. Die Dicke der sekundären Wand ist in diesem Stadium noch gering.

Im ausgereiften Spätholz ist dagegen durch weitere Anlagerung die Wellenlinie der Lumenbegrenzung weitgehend ausgeglichen (Fig. 9 auf Tafel I B).

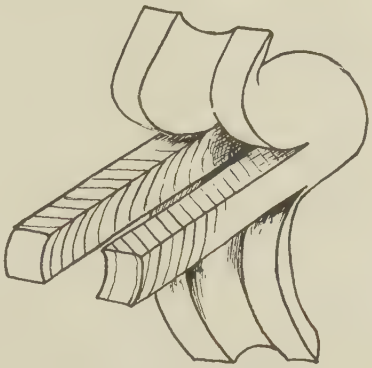


Fig. 8. Abtrennung der obersten und untersten Faserteile im Präparat der Fig. 7.

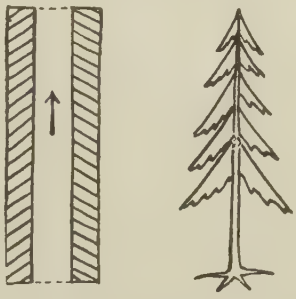


Fig. 10. Vergleich der Schrägstellung der Querspiralflächen mit der Wachstumsrichtung des Baumes.

Die Abgrenzungen der einzelnen Querspiralgänge gegeneinander lassen sich aber an Längsschnitten von weniger als der halben Faserdicke sehr deutlich als scharfe, parallele Linien innerhalb der Schnittfläche verfolgen.

Die Querschnitte der Spiralgänge liegen schräg in der Holzfaser, so daß ein fischgrätenartiges Muster entsteht, das, als Pfeil betrachtet, von der Wurzel des Baumes zur Spitze zeigt (Fig. 10 im Text). Hierdurch wird die nachträgliche Bestimmung der Orientierung jedes Holzstückchens, ja sogar jeder isolierten Spätholztracheide, möglich. Die mittlere Schichtdicke der Querspirale wurde im unbehandelten, ursprünglichen Längsschnitt zu 1,6 μ (Kettenlänge von Zellulose mit Polymerisationsgrad 3000 = ebenfalls 1,6 μ) ermittelt.

Nitriert man derartige Längsschnitte mit Salpetersäure—Phosphorsäure-Gemisch nach Ekenstam[3]) und extrahiert mit Butylazetat oder Azeton, so lösen sich die nunmehr intensiv gelb gefärbten Spiralwindungen an den schrägen Trennungslinien völlig voneinander, bleiben jedoch mit ihrer Außenkante an der wegen starker Verholzung unlöslichen Primärwand haften (Fig. 11 auf Tafel I B).

Die jetzt getrennten Flächen lassen oft eine parallel zur Faserachse verlaufende, längsfibrilläre Aufspaltung erkennen.

Diese Beobachtungen an Fichtenholzlängsschnitten zeigen folgendes:

Die Sekundär- oder Verdickungsschicht der Fichtenholztracheide setzt sich in der Hauptsache aus zwei verschiedenartigen und getrennten Schichten zusammen, einer äußeren steil links windenden, längsfibrillären Schicht, und einer inneren flach rechtswindenden querfibrillären Schicht, deren Fibrillen mit denen der äußeren Schicht annähernd parallel laufen.

Die steile Spiralschicht kommt in Frühholztracheiden allein zur Ausbildung (Fig. 12a im Text), in Spätholztracheiden wird ihre Entwicklung schon nach Erreichung einer geringen Dicke zugunsten der flachgängigen Spiralschicht aufgegeben (Fig. 12b im Text).

Die abweichenden Neigungswinkel der Kristallite und damit der Fibrillen in Früh- und Spätholz können nach Kollmann[10]) bequem an der Breite der Röntgeninterferenzsicheln gemessen werden. Auch das sprunghafte Umschwenken des Neigungswinkels beim Übergang von der Früh- zur Spätholzfaserbildung kommt hierbei deutlich zum Ausdruck, während diese Methode andererseits nur Durchschnittswerte aller nebeneinander vorkommenden Schichten geben kann und auch die flachgängige „Querspiral"-Struktur nicht zum Ausdruck kommt.

Daneben finden sich in untergeordnetem Maße auch Spätholzzellen, die ihre gesamte Verdickung nach dem steilen Spiralschema aufgebaut haben (Fig. 12c im Text), sowie, besonders an der Jahresringgrenze, Spätholzzellen, deren den Winter überlebendes Zytoplasma unter der Einwirkung des Wachstumspulses im Frühjahr im Inneren der flachgängigen Spiralschicht nochmals eine steilgängige, deutlich in Fibrillenbündel unterteilte Schicht aufgebaut hat (Fig. 12d im Text).

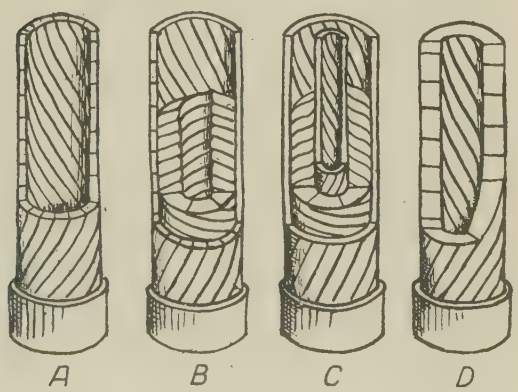


Fig. 12. Die hauptsächlichsten Ausbildungsformen der Sekundärschicht in Fichtentracheiden.

[10]) F. Kollmann und W. Antonoff, loc. cit.

Der wellenförmige oder sägeartig gezähnte Verlauf des Längsschnittes durch die Oberfläche der nach dem Lumen zu wachsenden Spätholzverdickung zeigt, daß die Neubildung der Kristallisationskeime in den Zelluloselamellen zu Beginn der täglichen Wachstumsperiode am Scheitel der flachgängigen Spiralrippen erfolgen dürfte (Fig. 13 im Text).

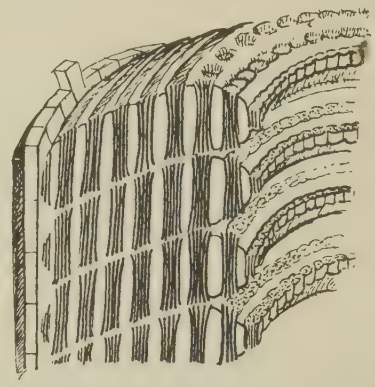


Fig. 13. Neubildung der Zellulosekristallite in den Lamellenflächen am Scheitel der flachgängigen Spiralen und Vereinigung zu Längsfibrillen.

Das zunächst gebildete kurzkettige Bündel aus annähernd parallel zur Längsachse orientierten Zelluloseketten wird nun während derselben oder auch noch während der nächstfolgenden täglichen Wachstumsperiode durch polymerisierende Anlagerung weiterer Glukosemoleküle an die bereits vorhandenen Kettenmoleküle verlängert, bis es mit den entsprechenden Bündeln der nächsten Spiralgänge zusammentrifft. Hierdurch findet die Tatsache der einheitlichen maximalen Kettenlänge der nicht abgebauten Faserzellulose von ca. $3000 = 1{,}6\ \mu$ ihre Erklärung.

Eine fibrillenartige Auflockerung der so aufgebauten konzentrischen Zelluloselamellen in Richtung ihrer Längsachse ließe sich beispielsweise durch rhythmische Kristallisation oder periodische Fällung, ähnlich den Vorgängen bei der Bildung der Liesegangschen Ringe, erklären.

Die Fibrillen des hier besprochenen flachgängig-spiraligen Teils der Sekundärwand waren indessen stets bedeutend dünner und auch weniger scharf begrenzt als die Fibrillen der steilspiraligen Schicht oder die flachgängigen „Außenspiral"-Gänge.

In den Zeiträumen zwischen den täglichen Zelluloseabscheidungen werden vermutlich amorphe Schichten leicht hydrolysierbarer Hemizellulosen (vermutlich vor allem Pentosane) abgeschieden, die auch die Zwischenräume zwischen zwei benachbarten Flachspiralgängen ausfüllen und dieselben verkitten.

An verschiedenartigen leichter zugänglichen Pflanzenzellen, u. a. auch an den gleichfalls mit spiraligen Verdickungsschichten ausgestatteten Sporenträgern von Phycomyces[11]), wurde der Aufbau der Spiralschichten durch gleichlaufende Zytoplasmaströmungen nachgewiesen. Dies dürfte auch für die Holzzellen zutreffen; jedoch gelang es hier vermutlich wegen der unvermeidlichen Schädigung bei der mechanischen Ablösung des Kambialgewebes bisher noch nicht, Plasmaströmungen zu beobachten.

II. Untersuchung der Außenschichten an schwach aufgeschlossenem Zellstoff.

Zur genaueren Untersuchung der äußeren Wandschichten hinsichtlich Struktur und Material ist normal aufgeschlossener Zellstoff wenig geeignet, da diese Schichten durch die üblichen Aufschlußverfahren stark verändert oder völlig entfernt werden.

Deshalb wurden hierzu in der Folge unter besonders milden Bedingungen hergestellte Zellstoffe verwandt, die nur bis zur Lösung der Klebschicht aufgeschlossen und dann defibrilliert wurden.

Als Ausgangsmaterial dienten uns vor allem folgende zwei Halbstoffe:

1. Ein Fichte-Sulfat-Zellstoff mit 8 Proz. Lignin und 9,6 Proz. Pentosan,

2. ein mit neutraler Natriumsulfitlösung (50 g/Liter) aufgeschlossener Fichtenzellstoff mit 13,8 Proz. Lignin und 5 Proz. Pentosan.

A. Untersuchung der Struktur der Außenschichten.

Bei Quellungs- und Auflösungsreaktionen an derartigem Material konnte das Zustandekommen der spiralförmig zusammengerollten „Oberhautbänder" gut verfolgt werden, wie sie in der Arbeit von Schramek über die Xanthogenatquellung von Fichtentracheiden eingehend geschildert wurden[12]), und wie wir sie auch bei der Kupferoxydammoniakquellung gewisser Zellstoffe beobachtet hatten. Auch an Bastfasern von Euphorbia palustris u. a. war diese bandartige Abwicklung der Primärlamelle schon früher bekannt geworden[13]).

Es lag nahe, die leistenförmigen Längsrippen dieser Bänder mit den bekannten schwerlöslichen Spiralgängen mit schwacher Steigung zu identifizieren, die bei der Spiralbauchquellung normaler Zellstoff-Holzfasern die Faser umschlingen. Hieraus würde sich für die ursprüngliche Lage des Oberhautbandes eine enge spiralige Aufwicklung um den Umfang der Faser ergeben, welche Anordnung auch aus anderen Gründen besonders von Schramek vertreten wurde. Schramek erklärt dagegen die Längsstreifen als zufällige Zusammenfaltungen des dünnen biegsamen Bandes in der Längsrichtung.

Indessen sprach die verschiedene Stärke der beiden Elemente, sowie besonders die Tatsache gegen diese Auffassung, daß die Reihen der Hoftüpfel stets mit gleichmäßigem Abstand zwischen einem Paar dieser Leisten verlaufen.

Beobachtungen an nichtgequollenen Zellstoff-Fasern sowie an Mikrotomschnitten zeigten dagegen, daß die Hoftüpfel stets in Reihen parallel zur Faserachse angeordnet sind.

Eine Untersuchung der nach allmählicher Extraktion mit Kupferoxydammoniaklösung steigender Konzentration ungelöst zurückgebliebenen Außenhäute des schwach aufgeschlossenen Fichte-Sulfat-Zellstoffes ergab die folgende Erklärung (Fig. 14 auf Tafel IB).

Die Faseroberfläche trägt eine geringe Zahl deutlich ausgeprägter Längsleisten, welche an den Stellen, wo durch die Quellung die Oberhaut geplatzt war (stets längs), zusammen mit der sie auseinanderhaltenden Faseraußenhaut infolge der Quellungstorsion in ein spiralig gewundenes Band übergingen. Auch die gleichfalls erhalten gebliebenen Hoftüpfelreihen folgten auf der sie tragenden primären Membran diesen Windungen. Die schwerlöslichen flachgängigen Spiralwindungen (in der Folge kurz „Außenspiralen") waren nur am Beginn der Kupferoxydammoniakeinwirkung und besonders bei längsgespaltenen (geplatzten) Fasern als quer zu den Längsleisten laufende Windungen erkennbar, die an den Kreuzungsstellen mit denselben verknüpft erschienen (Fig. 15 auf Tafel IIA).

Die Hoftüpfel lagen in den Maschen des so gebildeten Netzes. Zu demselben Ergebnis führte die Beobachtung des gleichen Sulfatzellstoffes bei der Quellung mit Phosphorsäure nach Ekenstam. Deutlich konnte verfolgt werden, wie die Außenhaut zwischen den Längsleisten längs aufgeplatzte und durch die lebhafte Torsion der sich auf weniger als ein Drittel ihrer ursprünglichen Länge kontrahierenden Faser in regelmäßigen Spiralen um dieselbe herumgeschlungen wurden. War die zwischen den Längsleisten liegende Membran noch gut erhalten, bzw. wenig aufgeschlossen, so riß sie hierbei unter dem Druck der auf den dreifachen Durchmesser anschwellenden Faser in charakteristischen Schrägspalten auf, die ihren Zusammenhang mit dem steil wendelnden Fibrillensystem des bereits geschilderten äußeren Teils der Sekundärschicht erkennen ließen (Fig. 16 auf Tafel IIA).

[11]) A. J. P. Oort und P. A. Roelofsen, Proc. **35**, Nr. 6 (1932); L. J. J. Pop, Proc. **41**, Nr. 6 (1938).
[12]) Loc. cit.
[13]) E. Correns, Jb. wiss. Bot. (1891).

Blieb die Außenhaut dagegen nur in geringerem Maße inkrustiert erhalten, so verschwand sie bei der Quellung, und die Längsleisten wurden von der ungehemmten Rotation der quellenden Faser zu mehr oder weniger flachgängigen isoliert erscheinenden Spiralen aufgewickelt (Fig. 17 und 18 auf Tafel IIA).

Besonders interessant waren die Verhältnisse bei dem mit neutralisiertem Natriumbisulfit aufgeschlossenen Fichtenzellstoff, dessen Mittelwandzellulose durch die lange Kochdauer bereits so geschwächt war, daß ihre Auflösung in der Phosphorsäure ohne Torsion und Verkürzung erfolgte. Die Fasern platzten meist an einer Stelle längs auf und die Längsleisten behielten so während der Auflösung ihre ursprüngliche Richtung bei (Fig. 19 auf Tafel IIB). Die tüpfeltragenden Membranen sowie die Bruchstücke der „Außenspiralen" waren deutlich und unverzerrt sichtbar. Die Letzteren verschwanden unter der Einwirkung der Säure im Laufe eines Tages, während die Längsleisten absolut beständig sind (Fig. 20 auf Tafel IIB).

Mit Phlorogluzin-Salzsäure gefärbte Mikrotomquerschnitte durch Fichtenholz zeigten, daß die Längsleisten in den Winkeln liegen, die von den wabenartig aneinandergelegten Holzzellen gebildet werden. Besonders deutlich wird dies an Stellen erkennbar, wo einzelne Zellen durch den Schnitt voneinander gelöst wurden. Gleichzeitig erkennt man, daß die Zahl der Längsleisten durch die Anzahl der Ecken der betreffenden Zelle (meist 4—6) gegeben ist (Fig. 21 im Text).

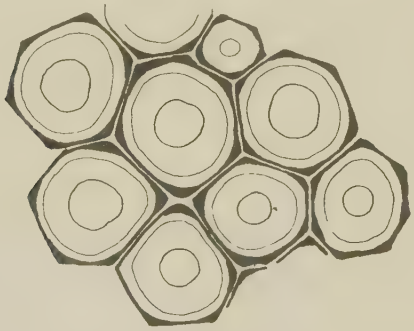


Fig. 21. Die Lage der Längsleisten als Kantenverdickungen im Querschnitt.

Auch die zwischen den Kantenverdickungen liegende primäre Membran wird mit Phlorogluzin-Salzsäure viel intensiver rot gefärbt als die Verdickungsschichten, was auf einen höheren Ligningehalt hinweist.

Häufig sind zwei parallellaufende Längsleisten eine Strecke weit durch gleichartige, sich in regelmäßigen Abständen folgende Querleisten verbunden, so daß der Eindruck einer Leiter entsteht (Fig. 22a im Text).

Diese Querleisten unterscheiden sich von den ebenfalls senkrecht zu den Längsleisten verlaufenden „Außenspiral"-Gängen (Fig. 22b im Text), durch die größere Dicke und ihren größeren Abstand voneinander, ferner dadurch, daß sie bei isolierten Holzfasern nie, wie jene, über die Längsleisten hinausragen. In ihrer absoluten Beständigkeit gegen Hydrolyse stimmen sie mit den Längsleisten überein, wogegen die schwerlöslichen Spiralgänge, wie bereits erwähnt, im Laufe eines Tages unter der Einwirkung der kalten Phosphorsäure verschwinden.

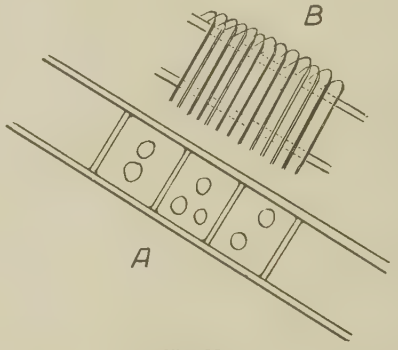


Fig. 22
A: „Leiter" aus sich kreuzenden Kantenverdickungen.
B: Längsleisten gekreuzt von Bruchstücken der „Außenspirale".

Die zwischen den Fächern der „Leiter" ausgespannte primäre Membran trägt stets 1 bis 3 unbehöfte Tüpfel in gleichmäßiger Verteilung. Die „Sprossen" der „Leiter" werden durch die den Längsleisten analogen Kantenverdickungsleisten der senkrecht zu den Holzfasern laufenden Markstrahlzellen gebildet, während die unbehöften Tüpfel die Kommunikation der beiden Zellarten ermöglichen (Fig. 23 im Text).

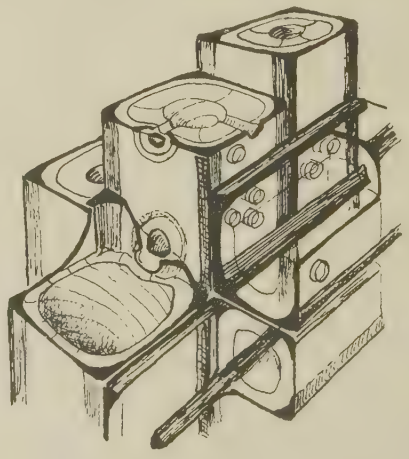


Fig. 23. Kreuzung von Markstrahlzellen mit Holzfasern mit Andeutung der Kantenverdickungsleisten.

Das Freiwerden der Kantenverdickung läßt sich sehr anschaulich bei der Auflösung von Mikrotomlängsschnitten aus Pappelholz (radial)

in einer konzentrierten Lösung von Berylliumperchlorat in Wasser bei 100—105° C verfolgen. Hierin gelingt es leicht, dieses Holz völlig in Lösung zu bringen.

Die Auflösung der Querschnitte zeigt, daß zuerst der dicke Mittelteil der Sekundärwand in Lösung geht, hierauf die sogenannte Primärlamelle, während die Kantenverdickungsleisten erst viel später gelöst werden. Bei der Auflösung der Längsschnitte erhält man so ein Balkenwerk von parallellaufenden Längsleisten, die rechtwinklig von den gleichartigen Längsleisten der Markstrahlzellen gekreuzt und zusammengehalten werden (Fig. 24 im Text), bis auch diese in Stückchen zerbrechen und in Lösung gehen. Genau dasselbe Bild erhält man beim Auflösen nitrierter Pappelholzschnitte in Azeton oder Butylazetat, Fig. 25 auf Tafel IIB), doch ist in diesem Falle eine völlige Auflösung der Längsleisten nicht möglich.

Fig. 24. Bildung der „Leitern" durch Auflösung der Zellwände mittels Berylliumperchloratlösung.

B. Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung.

Da die verschiedenen Bauelemente sich gegenüber Auflösung und Hydrolyse auffallend unterscheiden, war anzunehmen, daß die inkrustierenden Substanzen und die Zellulosebegleiter nicht gleichmäßig in der gesamten Masse der Zellwand verteilt sind, sondern in einzelnen Strukturelementen konzentriert vorkommen, bzw. daß gewisse Bauteile völlig aus Nichtzellulosestoffen aufgebaut sein könnten.

Zur Lokalisierung des Lignins wurden die schwach aufgeschlossenen Zellstoffe der Ligninbestimmungsmethode nach Halse[13a]) unterworfen und das nach dem Verdünnen aufgekochte Reaktionsgemisch mikroskopisch untersucht.

Neben in amorphen feinkörnigen Flocken ausgefallenem Lignin fanden sich bei der Untersuchung des Sulfathalbstoffes große Mengen meist zu unregelmäßigen Spiralen zusammengerollter langer bräunlicher Bänder mit deutlicher Längsstreifung vom Aussehen der Außenhautspiralbänder (Fig. 26 auf Tafel IIB). Die meist strukturlos erscheinende Membran zwischen den Längsleisten (primäre Membran) ließ häufig noch die aufgesetzten Hoftüpfel erkennen. Bei stark verholzten bzw. besonders schwach aufgeschlossenen Fasern zerschlitzte die Membran zu einer großen Zahl paralleler Fibrillen, welche die Längsleisten unter demselben spitzen Winkel von ca. 25° schnitten, den die an Hand der Holzschnitte festgestellte steilspiralige Verdickungsschicht mit der Faserlängsachse bildete (Fig. 27 auf Tafel IIB). Da auch die Dicke der Fibrillen und ihre Drehrichtung in beiden Fällen übereinstimmt, andererseits das Zerschlitzen der Bänder nur bei besonderer Dicke und geringem Aufschlußgrad auftritt, darf man wohl annehmen, daß in diesen Fällen die steilfibrilläre Spiralschicht noch stark inkrustiert auf der an sich strukturlosen primären Membran haften blieb. Diese Verstärkung verhinderte beim Quellen der Faser in der Säure das sonst eintretende Längsaufplatzen, worauf der Durchmesser des Außenhautschlauches durch Reißen der primären Membran entlang den steilspiraligen Fibrillen und Auseinanderweichen derselben entsprechend der schematischen Zeichnung sich erweiterte (Fig. 28 im Text). Dieselben fibrillär aufgespaltenen Außenhäute wurden auch bei der Quellung der Halbstoffe in 83 Proz. H_3PO_4, in Kupferoxydammoniak, in Zinkchlorid und in Kalziumrhodanid beobachtet.

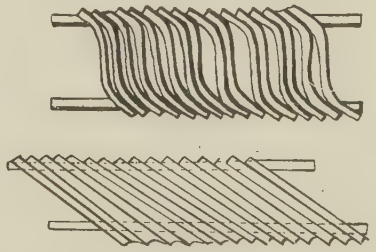


Fig. 28. Schematische Darstellung des Auseinanderweichens der Längsleisten durch Aufschlitzen der steilspiraligen Fibrillenschicht.

Andererseits verschwinden diese unlöslichen charakteristisch geformten Elemente vollständig aus dem Quellungsbild der Halbstoffe, wenn durch schonende Chlordioxydbehandlung der Ligningehalt auf weniger als 1 Proz. herabgesetzt wurde. Der Pentosangehalt nahm hierbei nicht ab, und die hydrolysenempfindlichen flachgängigen Außenspiralen blieben voll erhalten.

Es ergibt sich hieraus, daß die primäre Membran mit ihren Kantenverdickungen und den Ringwülsten der Tüpfel zu einem hohen Prozent-

[13a]) O. M. Halse, Papir-Journalen **10**, 121 (1926).

Tabelle I. Form, Lage und Material der Fichtenholztracheide.

Ziffer	Bezeichnung	Struktur	Lage	Zahl	Dimension	Material
A_1	Primäre Membran	isotrop	äußerste Umhüllung der Faser	1	0,2 μ	ursprünglich vermutlich Eiweiß-Wachs-Kombination später mit methoxylreichem Lignin sehr stark inkrustiert
A	Kantenverdickungsleisten	isotrop	parallel zur Längsachse	4—6	(0,5—1)×3000 bis 7000 μ	
B	Klebschicht	isotrop	zwischen den Zellen	—	0,1 μ	Pektin, vermutlich später ebenfalls inkrustiert
C	Fibrillen der steilspiraligen Sekundärschicht	längsfibrillär	tangential, mit Winkel von 30—40° gegen Längsachse	15—25	1,2×4200 bis 9800 μ	Zellulose, später inkrustiert mit Lignin
D	Kittsubstanz	isotrop	Zwischenräume zwischen den Fibrillen			weniger geordnete Zellulose und Zellulosebegleiter, später ebenfalls inkrustiert
E	flachgängige „Außenspirale“	vermutlich längsorientiert	zwischen den Spiralflächen der „Querspirale“ u. der steilspiraligen Schicht	2—6	$\varnothing$ = 0,6 μ	hochpolymeres Pentosan, nicht inkrustiert
F	Trennflächen der „Querspirale“	isotrop	zwischen den Spiralflächen der „Querspirale“	2—6	0,1 μ	hochpolymeres Pentosan, nicht inkrustiert
G	Flächen der „Querspirale“	querfibrillär	zwischen Lumen und steilfibrillärer Schicht die Faser quer zur Längsrichtung durchlaufend	2—6 meist 4	Dicke: 1,2—1,7 μ Breite: 4—5 μ	
H	Lamellen der Sekundärschicht	längsfibrillär	konzentrische Zylinder	15—40	< 0,6 μ	Zellulose, Hemizellulose, später inkrustiert mit methoxylarmem Lignin
I K	Fibrillen der flachspiraligen Sekundärschicht	längsfibrillär	innerhalb der Lamellen steilspiralig mit Neigung von ca. 10—20° gegen die Längsachse	~100 pro Lamelle	$\varnothing$ < 0,5 μ	Zellulose, später inkrustiert mit methoxylarmem Lignin
L	Membran der Lumenauskleidung	unbekannt		1	~0,1 μ	unbekannt, sehr widerstandsfähig
M	innere Flachspirale	vermutlich längsfibrillär	in den Zwischenräumen der „Querspirale“	2—6 meist 4	$\varnothing$ 0,4 μ	vermutlich hochpolymeres Pentosan
N	Zwischenschichten	amorph	zwischen den Lamellen	ca. 15—40	0,2 μ	niederpolymeres Pentosan und Zellulosebegleiter, inkrust. mit methoxylarmem Lignin

satz aus Lignin besteht; aber auch die steilspiraligen Verdickungsschichten können so stark inkrustiert sein, daß nach der Hydrolyse der Zellulosefibrillen ein Skelett aus pseudomorphen Ligninfibrillen hinterbleibt.

Die amorphen, körnigen Ligninmassen, die sich im Hydrolysiergemisch nach Halse zwischen den geformten Elementen finden, stammen demnach aus der dicken, flachspiraligen Mittelschicht der Fasern. Man findet verschiedentlich in der Literatur Hinweise darauf, daß sich dieses sogenannte ungeformte Lignin der Sekundärschicht in vieler Hinsicht von dem Lignin der sogenannten Mittellamelle unterscheidet, z. B. im Methoxylgehalt[14]), der bei dem Lignin aus der Mittellamelle mehr als doppelt so hoch sein soll als bei demjenigen aus der Zellwand. Letzteres geht nun bei der Hydrolyse zunächst in Lösung und fällt dann durch Kondensation unter Braunfärbung wieder aus.

Interessant ist, daß in heißer Berylliumperchloratlösung beide Ligninformen leicht völlig gelöst werden können. Aber auch hier findet bei stärkerem Erhitzen oder allmählich auch in der kalten Lösung Ausflockung durch Kondensation statt.

Stärker lignifiziert zu werden scheint auch die Umhüllung der Tüpfelkanäle sowie die das Lumen umgebende innerste Membran, weshalb diese Elemente bei Hydrolysen gelegentlich ebenfalls erhalten bleiben.

Die in Zellulose-Lösungsmitteln schwerlöslichen, flachgängigen Außenspiralen wie auch die flachgängige innerste Spirale können durch schwache Hydrolyse sowie durch Abbau mit Pilzenzymen, der den D. P. der Zellulose nicht verändert[15]), vollkommen beseitigt werden. Da hierbei der Pentosangehalt z. B. eines Buchensulfatzellstoffes von ca. 25 Proz. auf 1 Proz. herabgesetzt wird und diese Elemente auch keine spezifische Farbreaktion geben und nicht alkalilöslich sind, dürften sie aus dem hochpolymeren Anteil der Pentosane bestehen.

Mengenmäßig entsprechen diese flachgängigen Spiralelemente nur einem Bruchteil der gesamten Pentosanmenge, wahrscheinlich etwa den 3—4 Proz. des bei Sulfitaufschlüssen hartnäckig zurückgehaltenen Pentosans.

Die übrige weit beträchtlichere Menge findet sich als nach dem Aufschluß alkalilösliches bzw. leicht kupferoxydammoniaklösliches Xylan, vermutlich zusammen mit niederpolymerer Zellulose zwischen den Strukturelementen der Sekundärschicht. Diese „Hemizellulose" wirkt dort als Kitt, nach dessen Entfernung, die beispielsweise auf enzymatischem Wege ohne Zelluloseketten-abbau möglich ist, Lamellen, Fibrillen und Querspiralflächen bei der Kupferoxydammoniakquellung leicht auseinanderfallen. Auch die mechanische Widerstandsfähigkeit der trockenen oder wasserfeuchten Faser sinkt dabei außerordentlich. Die übrigen beschriebenen Bestandteile der Faser, also das steilwendelnde Spiralsystem und das Skelett des Flachgängigen dürften aus Zellulose von vermutlich einheitlicher Kettenlänge von ca. 3000 P. G. bestehen.

Fig. 29 im Text zeigt zusammenfassend eine schematische Darstellung der Form, Lage und Substanz der Strukturelemente der Fichtentracheide, wie sie sich aus den geschilderten Untersuchungen ergibt.

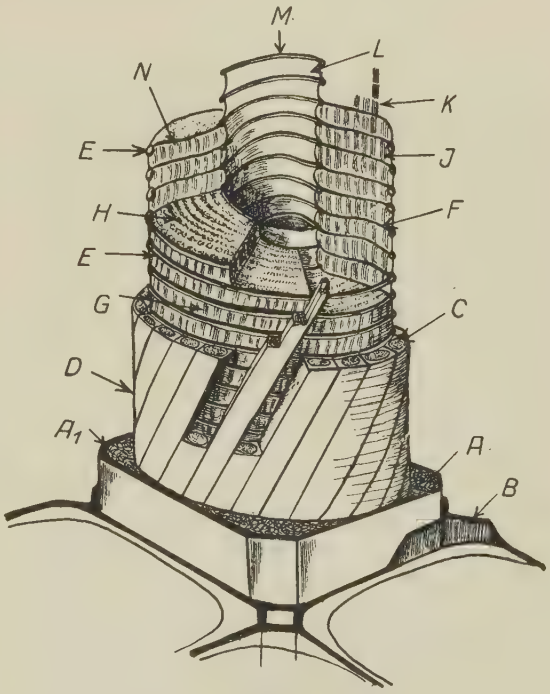


Fig. 29

Zusammenfassung.

Das in vorhergehenden Berichten (l. c.) an Zellstoffasern mit üblichem Aufschlußgrad beschriebene Bauprinzip der Sekundärwand wurde nun an in der Entwicklung begriffenem und an ausgewachsenem Fichtenholz sowie an besonders schwach aufgeschlossenem Fichtenzellstoff beobachtet.

Der Aufbau der Sekundärschicht erfolgt in verschiedenen scharf getrennten Schichten, deren Konstruktion das Zustandekommen der ver-

[14]) Zum Beispiel G. J. Ritter, Ind. Engng. Chem. **17**, 1194 (1925).

[15]) Dasselbe beobachteten H. und M. Staudinger und H. Schmidt, Zellwolle, Kunstseide, Seide **1**, 2 (1940) bei der Einwirkung von Bakterien auf Zellulosefasern, wobei allerdings nur eine regellose Korrosion auftrat.

schiedenen Spaltflachen sowie die einheitliche maximale Kettenlänge der Zellulose gut erklärt.

Interessant ist besonders das Sichtbarwerden der Querspiralflächen in unbehandelten und ungequollenen Längsschnitten von Fichtenspätholztracheiden sowie die Tatsache, daß sich die Trennflächen dieser Flachspiralen nach der Nitrierung der Holzschnitte in organischen Lösungsmitteln auflösen, während die eigentlichen Spiralgänge infolge ihres Ligningehaltes ungelöst bleiben.

Die Beobachtung der schwach aufgeschlossenen Zellstoffe ermöglichte eine eingehende Untersuchung der primären Membran und ließ als Strukturelement derselben deutlich ausgeprägte ligninreiche Kantenverdickungen in Form von Längsleisten erkennen, mit deren Hilfe die Torsion der Fasern und dadurch entstandene und also nur vorgetäuschte Spiralwindungen im Quellungsbild festgestellt werden können.

Die Beobachtung der Veränderung der einzelnen Strukturelemente nach Vornahme topochemischer Reaktionen gab Anhaltspunkte für die Bestimmung des Baumaterials dieser Gebilde.

Aus dem Institut für röntgenologische Roh- und Werkstofforschung, Leipzig (Dir.: Prof. Dr. Ernst Schiebold).

Abmessungen und Raumgruppe des Elementarkörpers der monomeren ε-Aminokapronsäure.

Von Fritz Günther (Leipzig). (Eingegangen am 23. August 1944)

Die monomere ε-Aminokapronsäure

$$NH_2(CH_2)_5COOH$$

läßt sich — z. B. durch Auskristallisieren aus Lösungen — in Form großer Kristalle darstellen, die nach den üblichen Methoden ohne Schwierigkeit vermessen werden können. Sie unterscheidet sich hierin von dem bei der Kunstfasersynthese verwandten polymerisierten Produkte, welches zwar auch kristallinen Charakter besitzt, jedoch mit dem Unterschied, daß hier die Abmessungen der gittermäßig geordneten Bereiche nur in der Größenordnung von 100 Å liegen und es außerdem sehr wahrscheinlich ist, daß sich dazwischen noch amorphe Bezirke befinden[1]), wenn auch vielleicht nicht in so ausgeprägter Weise wie bei der Zellulose. Die Ursache hierfür ist sicher darin zu sehen, daß die relativ kurzen Moleküle der monomeren Verbindung genügend beweglich sind, um sich zu Gitterverbänden mit sehr großen Ausmaßen gegenüber den Moleküldimensionen zusammenzulagern, während die langkettigen Fadenmoleküle der hochpolymeren Verbindung infolge ihrer an sich schlechten Beweglichkeit und durch gegenseitige Behinderung der einzelnen Moleküle nicht so leicht in die Lage kommen, sich innerhalb größerer Gebiete zu ordnen. Es ist deshalb viel wahrscheinlicher, daß es im letzteren Falle immer nur verhältnismäßig wenigen Molekülen gelingt, zu einem Kristall zusammenzutreten bzw. daß das einzelne Molekül nur über einen gewissen Teil seiner Länge einer kristallinen Zone angehört, wie das von der Zellulose her wohlbekannt ist.

Aus wässeriger Lösung wird die monomere ε-Aminokapronsäure zunächst in Form länglicher, fast nadelförmiger Individuen ausgeschieden, welche sich rasch tafelförmig verbreitern. Im Verlaufe des weiteren Wachstums bildet sich dann allmählich die in Fig. 1c wiedergegebene Kristallform heraus.

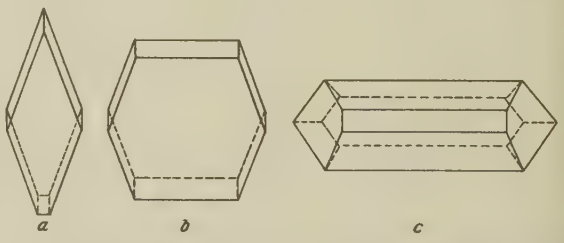


Fig. 1. Kristallformen der monomeren ε-Aminokapronsäure beim Ausscheiden aus wässeriger Lösung: a) Längliche Kriställchen im Anfangsstadium; b) Tafeln nach weiterem Wachstum; c) Gestalt größerer Kristallite.

Auf Grund der Ergebnisse goniometrischer Vermessungen sowie der Gestalt der Konoskopbilder und der Symmetrie der Auslöschung im polarisierten Licht gehören die Kristalle dem monoklinen System an. Die b-Achse ist Hauptwachstumsrichtung. Parallel zur (010)-Fläche verläuft eine Spiegelebene. Weitere Elemente der makroskopischen Symmetrie (zweizählige Drehachse und Symmetriezentrum) konnten nicht festgestellt werden[2]).

Im folgenden soll das Ergebnis einiger röntgenologischer Untersuchungen an Kristallen der monomeren ε-Aminokapronsäure mitgeteilt werden.

Ermittlung der Kantenlängen des Elementarkörpers und des Achsenwinkels β.

Für die Bestimmung der Dimensionen der Elementarzelle wurden außer einem Weißen-

[1]) Vgl. K. Heß und H. Kießig, in Z. physik. Chem. **193**, 196ff (1944).

[2]) Über das Ergebnis dieser Messungen wird noch an anderer Stelle berichtet werden.

berg-Diagramm um [010] noch zwei Drehkristallaufnahmen um die Richtungen [010] und [001] verwandt. Zur Erzeugung der Röntgeninterferenzen diente ungefilterte Kobaltstrahlung ($\lambda_{K\alpha} = 1{,}785$ Å und $\lambda_{K\beta} = 1{,}617$ Å). Aus den Schichtlinienabständen[3]) (vgl. Tab. I) der letzteren beiden Aufnahmen errechneten sich die Identitätsperioden für die b- bzw. c-Achse zu

$$b_0 = 5{,}8_3 \text{ Å}; \quad c_0 = 8{,}5_1 \text{ Å}.$$

Tabelle I. Bestimmung von b_0 und c_0 aus Schichtlinienaufnahmen.

a) Translationsperiode $T_{[010]}$ in der b-Richtung.

Ordnung n	Schichtlinienwinkel φ	sin φ	$\frac{\lambda}{\sin\varphi}$ Å	$T_{[010]}=\frac{n\cdot\lambda}{\sin\varphi}$ Å	
1	17° 52′	$0{,}306_8$	$5{,}8_{24}$	$5{,}8_2$	α-
2	37° 49′	$0{,}613_1$	$2{,}9_{15}$	$5{,}8_3$	α- Reflexe
2′	33° 43′	$0{,}554_1$	$2{,}9_{13}$	$5{,}8_3$	β-

$$T_{[010]} = 5{,}8_3 \text{ Å}$$

b) Translationsperiode $T_{[001]}$ in der c-Richtung.

Ordnung n	Schichtlinienwinkel φ	sin φ	$\frac{\lambda}{\sin\varphi}$ Å	$T_{[001]}=\frac{n\cdot\lambda}{\sin\varphi}$ Å	
1	12° 10′	$0{,}210_8$	$8{,}4_8$	$8{,}4_8$	α-
2	24° 51′	$0{,}420_2$	$4{,}2_5$	$8{,}5_0$	α-
3	38° 52′	$0{,}627_5$	$2{,}8_{48}$	$8{,}5_4$	α- Reflexe
4	57° 16′	$0{,}842_8$	$2{,}1_{18}$	$8{,}4_7$	α-
2′	22° 22′	$0{,}380_5$	$4{,}2_5$	$8{,}5_0$	β-
3′	34° 34′	$0{,}567_3$	$2{,}8_{52}$	$8{,}5_6$	β-
4′	49° 24′	$0{,}759_3$	$2{,}1_3$	$8{,}5_2$	β-

$$T_{[001]} = 8{,}5_1 \text{ Å}$$

Zur Ermittlung von a_0 wurde zunächst an Hand des Weißenberg-Diagramms der Abstand $d_{(h00)}$ benachbarter $(h00)$-Gitterebenen bestimmt. Zwischen diesen Netzebenenabständen und der Gitterkonstanten a_0 besteht bei monoklinen Kristallen folgender Zusammenhang:

$$1/d_{(h00)} = h/a_0 \cdot \sin\beta.\ ^4)$$

Durch Kombination mit der Braggschen Gleichung

$$2\,d \sin\alpha = n\,\lambda$$

ergibt sich daraus weiter:

$$a_0 = \frac{h\cdot\lambda}{2\cdot\sin\alpha\cdot\sin\beta}.$$

In dieser Gleichung bedeutet β den Winkel zwischen der kristallographischen a- und c-Achse (siehe weiter unten!). Für die Kantenlänge a_0

[3]) Die Vermessung der Diagramme erfolgte mittels Glasmaßstab. Die Genauigkeit der Zahlenangaben beträgt etwa ± 2—3 Proz.

[4]) Im monoklinen Gitter gilt folgende Beziehung für die Netzebenenabstände einer beliebig orientierten Gitterebenenschar mit den Millerschen Indizes (hkl):

$$1/d^2 = \frac{h^2}{a_0^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2\sin^2\beta} - \frac{2\,h\cdot l\cos\beta}{a_0\cdot c_0\cdot\sin^2\beta}.$$

Tabelle II. $h0l$-Interferenzen und die daraus berechneten Netzebenenabstände.

$h\,0\,l$	Int.	α^0	sin α	$d_{gem.}$ Å	$d_{ber.}$ Å
200	s st	$13{,}8_5$	$0{,}239_4$	$3{,}7_3$	$3{,}7_1$
200β	m	12,6	$0{,}218_1$	$3{,}7_1$	$3{,}7_1$
300	s s	21,4	$0{,}364_9$	$2{,}4_4$	$2{,}4_7$
400	m	28,8	$0{,}480_2$	$1{,}8_6$	$1{,}8_5$
400β	s	26,0	$0{,}438_4$	$1{,}8_5$	$1{,}8_5$
600	s s	46,2	$0{,}721_8$	$1{,}2_4$	$1{,}2_4$
002	m-st	$12{,}4_5$	$0{,}215_6$	$4{,}1_5$	$4{,}1_5$
002β	s	$11{,}1_5$	$0{,}193_4$	$4{,}1_7$	$4{,}1_5$
003	m	18,9	$0{,}324_1$	$2{,}7_6$	$2{,}7_6$
003β	s s	$17{,}0_5$	$0{,}293_1$	$2{,}7_6$	$2{,}7_6$
004	m	25,6	$0{,}432_1$	$2{,}0_7$	$2{,}0_7$
004β	s s	22,9	$0{,}389_1$	$2{,}0_7$	$2{,}0_7$
$00\bar{5}$	s s	$32{,}7_5$	$0{,}541_0$	$1{,}6_5$	$1{,}6_6$
101	s-m	$8{,}1_5$	$0{,}141_8$	$6{,}2_9$	$6{,}2_6$
$10\bar{1}$	st	$10{,}2_5$	$0{,}177_9$	$5{,}0_2$	$5{,}0_5$
$10\bar{1}\beta$	m	$9{,}2_5$	$0{,}160_8$	$5{,}0_3$	$5{,}0_5$
$10\bar{2}$	s	12,6	$0{,}218_1$	$4{,}0_9$	$4{,}0_3$
$10\bar{2}$	st	$15{,}5_5$	$0{,}268_1$	$3{,}3_3$	$3{,}3_1$
$10\bar{2}\beta$	m	14,3	$0{,}247_0$	$3{,}2_8$	$3{,}3_1$
$10\bar{3}$	st	13,0	$0{,}225_0$	$3{,}4_0$	$3{,}4_2$
$10\bar{3}\beta$	m-s	19,7	$0{,}337_1$	$3{,}4_0$	$3{,}4_2$
104	m-st	24,8	$0{,}419_4$	$2{,}1_3$	$2{,}1_3$
104β	s	$22{,}2_5$	$0{,}378_7$	$2{,}1_3$	$2{,}1_3$
$10\bar{4}$	s	28,6	$0{,}478_7$	$1{,}8_6$	$1{,}8_9$
$10\bar{4}\beta$	s s	25,5	$0{,}430_5$	$1{,}8_8$	$1{,}8_9$
105	s-m	$31{,}2_5$	$0{,}518_8$	$1{,}7_2$	$1{,}7_5$
105β	s s	28,0	$0{,}469_5$	$1{,}7_2$	$1{,}7_5$
$10\bar{5}$	s	35,3	$0{,}577_9$	$1{,}5_5$	$1{,}5_8$
106	s	$39{,}3_5$	$0{,}634_0$	$1{,}4_1$	$1{,}4_4$
107	s s	47,9	$0{,}742_0$	$1{,}2_0$	$1{,}2_1$
$10\bar{7}$	s	53,0	$0{,}798_6$	$1{,}1_2$	$1{,}1_4$
108	s-m	58,0	$0{,}848_1$	$1{,}0_5$	$1{,}0_6$
108β	s s	50,9	$0{,}776_0$	$1{,}1_5$	$1{,}0_6$
201	st	$13{,}8_5$	$0{,}239_4$	$3{,}7_3$	$3{,}7_1$
201β	s	12,6	$0{,}218_1$	$3{,}7_1$	$3{,}7_1$
$20\bar{1}$	st	$16{,}6_5$	$0{,}286_5$	$3{,}1_2$	$3{,}1_3$
$20\bar{1}\beta$	s	15,1	$0{,}260_5$	$3{,}1_1$	$3{,}1_3$
202	m	16,5	$0{,}284_0$	$3{,}1_4$	$3{,}1_4$
202β	s	14,7	$0{,}253_8$	$3{,}1_9$	$3{,}1_4$
$20\bar{2}$	st	21,0	$0{,}358_4$	$2{,}4_9$	$2{,}5_0$
$20\bar{2}\beta$	s	18,9	$0{,}323_9$	$2{,}5_0$	$2{,}5_0$
$20\bar{3}$	s	$26{,}6_5$	$0{,}447_0$	$2{,}0_0$	$2{,}0_1$
205	m	$32{,}5$	$0{,}537_3$	$1{,}6_6$	$1{,}6_6$
205β	s s	29,0	$0{,}484_8$	$1{,}6_7$	$1{,}6_6$
206	m-s	$39{,}5$	$0{,}636_1$	$1{,}4_0$	$1{,}4_0$
208	m	59,2	$0{,}858_9$	$1{,}0_4$	$1{,}0_6$
208β	s	50,0	$0{,}766_0$	$1{,}0_6$	$1{,}0_6$
301	m-st	21,0	$0{,}358_4$	$2{,}5_0$	$2{,}5_3$
301β	s	18,5	$0{,}317_3$	$2{,}5_5$	$2{,}5_3$
$30\bar{1}$	s-m	$23{,}5_5$	$0{,}399_6$	$2{,}2_3$	$2{,}2_3$
$30\bar{1}\beta$	s	$21{,}4_5$	$0{,}365_7$	$2{,}2_2$	$2{,}2_3$
302	m	$22{,}2_5$	$0{,}378_6$	$2{,}3_6$	$2{,}3_7$
302β	s	20,2	$0{,}345_2$	$2{,}3_4$	$2{,}3_7$
$30\bar{2}$	m	$27{,}5_5$	$0{,}462_5$	$1{,}9_3$	$1{,}9_4$
$30\bar{2}\beta$	s	50,0	$0{,}422_6$	$1{,}9_2$	$1{,}9_4$
303	st	25,2	$0{,}425_8$	$2{,}1_0$	$2{,}0_9$
303β	s-m	22,7	$0{,}385_9$	$2{,}1_0$	$2{,}0_9$
$30\bar{3}$	st	32,6	$0{,}534_3$	$1{,}6_7$	$1{,}6_7$
$30\bar{3}\beta$	s-m	29,4	$0{,}490_9$	$1{,}6_5$	$1{,}6_7$

Tabelle II (Fortsetzung).

$h0l$	Int.	α^0	sin α	$d_{gem.}$ Å	$d_{ber.}$ Å
304	s-m	29,5	$0{,}492_4$	$1{,}8_1$	$1{,}8_0$
304β	s s	26,9	$0{,}452_4$	$1{,}7_9$	$1{,}8_0$
305	s-m	35,3	$0{,}577_9$	$1{,}5_5$	$1{,}5_5$
306	s s	54,6	$0{,}815_1$	$1{,}1_0$	$1{,}1_0$
401	m-st	28,0	$0{,}469_5$	$1{,}9_0$	$1{,}9_0$
401β	s	25,2	$0{,}425_8$	$1{,}9_0$	$1{,}9_0$
401	s	31,5	$0{,}522_5$	$1{,}7_1$	$1{,}7_3$
401β	s s	28,2	$0{,}472_5$	$1{,}7_1$	$1{,}7_3$
402	s	28,6	$0{,}481_7$	$1{,}8_6$	$1{,}8_7$
402	s	34,9	$0{,}572_1$	$1{,}5_6$	$1{,}5_8$
404	s	34,9	$0{,}572_1$	$1{,}5_6$	$1{,}5_7$
405	m	39,5	$0{,}636_1$	$1{,}4_0$	$1{,}4_0$
405β	s	35,3	$0{,}577_8$	$1{,}4_0$	$1{,}4_0$
405	s	52,9$_5$	$0{,}798_1$	$1{,}1_2$	$1{,}1_2$
406	s-m	45,4	$0{,}712_0$	$1{,}2_5$	$1{,}2_5$
406	s	63,3	$0{,}893_4$	$1{,}0_0$	$1{,}0_0$
407	s	56,8$_5$	$0{,}837_2$	$1{,}0_9$	$1{,}1_2$
501	m	36,1	$0{,}589_2$	$1{,}5_2$	$1{,}5_2$
501β	s	32,2	$0{,}532_9$	$1{,}5_2$	$1{,}5_2$
502	s-m	36,1	$0{,}589_2$	$1{,}5_2$	$1{,}5_2$
502β	s s	32,5	$0{,}537_3$	$1{,}5_1$	$1{,}5_2$
503	m	37,8	$0{,}612_8$	$1{,}4_6$	$1{,}4_5$
503β	s	33,6	$0{,}553_4$	$1{,}4_6$	$1{,}4_5$
503	m	48,5	$0{,}749_0$	$1{,}1_9$	$1{,}2_0$
503β	s	42,8	$0{,}679_4$	$1{,}1_9$	$1{,}2_0$
504	s s	41,1$_5$	$0{,}658_0$	$1{,}3_6$	$1{,}3_6$
504	s	55,0	$0{,}819_2$	$1{,}0_9$	$1{,}0_9$
505	s s	45,4	$0{,}712_0$	$1{,}2_5$	$1{,}2_5$
506	s s	50,7	$0{,}773_8$	$1{,}1_5$	$1{,}1_3$
601	s-m	45,4	$0{,}712_0$	$1{,}2_5$	$1{,}2_6$
601	s s	49,2	$0{,}757_0$	$1{,}1_8$	$1{,}1_8$
602	s	45,0	$0{,}707_1$	$1{,}2_6$	$1{,}2_6$
602	s s	53,0	$0{,}798_6$	$1{,}1_2$	$1{,}1_2$
603	s s	46,2	$0{,}721_8$	$1{,}2_4$	$1{,}2_4$
604	s	48,7	$0{,}751_3$	$1{,}1_9$	$1{,}1_9$
605	m	53,0	$0{,}798_6$	$1{,}1_2$	$1{,}1_2$
605β	s	46,2	$0{,}721_8$	$1{,}1_2$	$1{,}1_2$
606	s	58,5	$0{,}852_6$	$1{,}0_5$	$1{,}0_5$
702	s s	55,5	$0{,}824_1$	$1{,}0_8$	$1{,}0_8$
703	s	56,4	$0{,}232_9$	$1{,}0_7$	$1{,}0_7$
705	s	63,9	$0{,}898_0$	$0{,}99_4$	$1{,}0_0$

wurde auf diese Weise unter Zugrundelegung der Zahlenwerte in Tabelle II und des weiter unten angegebenen β-Winkels ein mittlerer Wert von

$$a_0 = 7{,}6_1 \text{ Å}$$

errechnet. Aus den 3 Parametern a_0, b_0, c_0 erhält man das folgende Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1{,}37 : 1 : 1{,}46.$$

Die Bestimmung des Achsenwinkels β erfolgte zunächst auf graphischem Wege aus dem Abstande der Zonengeraden [100] und [001] im Weißenberg-Diagramm (vgl. Fig. 2) bzw. aus dem Winkel zwischen der Richtung der a*- und c*-Achse in der Umzeichnung dieses Diagramms in das reziproke Gitter. Es ergab sich auf diese Weise ein Winkelwert von $\beta = 103^0$.

Zur Kontrolle wurde β außerdem aus der dem Schichtliniendiagramm entnommenen Translationsperiode $T_{[001]}$ in der c-Richtung und dem

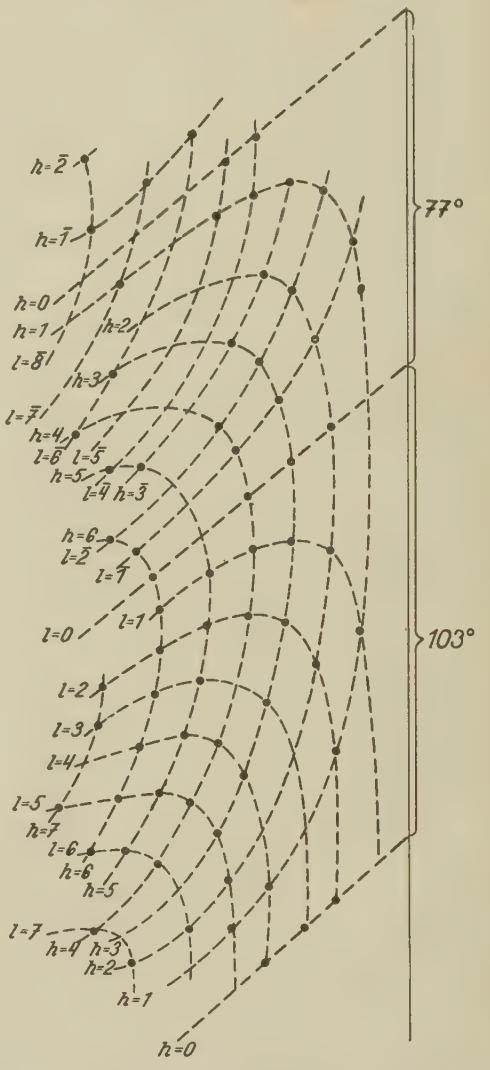


Fig. 2. Lage der α-Reflexe in der Äquatorschicht des Weißenberg-Diagramms.

Tabelle III. Berechnung des Achsenwinkels β aus c_0 und $d_{(00l)}$.

hkl	α	sin α	sin β
002α	12° 27′	$0{,}125_6$	0,974
002β	11° 10′	$0{,}193_7$	0,981
003α	18° 54′	$0{,}324_1$	0,971
003β	17° 3′	$0{,}293_1$	0,974
004α	25° 36′	$0{,}432_1$	0,972
004β	22° 55′	$0{,}389_4$	0,976
00$\bar{5}$α	32° 45′	$0{,}541_0$	0,970

6,818 : 7
= sin β = 0,974
β = 103°

Ebenenabstand $d_{(00l)}$, welcher den (00l)-Interferenzen im Weißenberg-Diagramm zuzuordnen ist, nach der Beziehung:

$$\sin\beta = \frac{l \cdot d_{(00l)}}{c_0} = \frac{l \cdot \lambda}{2c_0 \cdot \sin\alpha} \quad [5])$$

berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung findet sich in Tabelle III.

Ermittlung der Raumgruppe.

Bei der Indizierung der Reflexe der Äquatorschicht des Weißenberg-Diagramms wurden Interferenzen aller Ordnungen $h0l$ gefunden (vgl. Tabelle II). Das gilt insbesondere auch für die Ordnungen $h00$ und $00l$. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der ersten Schichtlinie, woraus gefolgert werden kann, daß für die Interferenzen hkl kein Auslöschungsgesetz existiert. Da an makroskopischen Symmetrieelementen lediglich eine Spiegelebene vorhanden ist, die übrigens auch mittels einer Laue-Aufnahme nachgewiesen wurde, kommt als Raumgruppe nur C_s^1 in Frage[6]). Demnach hat man sich die Moleküle in der Elementarzelle symmetrisch zu Spiegelebenen gruppiert zu denken, welche parallel zur (010)-Fläche verlaufen und untereinander Abstände von der Größe der halben b-Kante besitzen (vgl. Fig. 3).

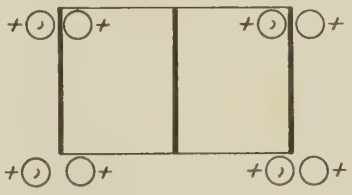


Fig. 3. Symmetrieelemente der Raumgruppe C_s^1. ▬ = Spiegelebene.

Die Größe von $c_0 = 8{,}51$ Å steht gut im Einklang mit der Länge des Moleküls der ε-Aminokapronsäure. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß sich die Moleküle im Gitter mit ihrer Längsrichtung parallel zur c-Achse erstrecken.

Die Rechnungen zur Ermittlung der genauen Atomlagen sind z. Z. noch im Gange. Über das Ergebnis wird später berichtet.

Das Material für die Röntgenaufnahmen wurde entgegenkommenderweise von Herrn Dr. E. Franz, Direktor des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes überlassen.

Zusammenfassung.

1. An Hand von Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen wurden für die Elementarzelle der aus wässeriger Lösung auskristallisierten monomeren ε-Aminokapronsäure die Dimensionen $a_0 = 7{,}6_1$ Å, $b_0 = 5{,}8_3$ Å, $c_0 = 8{,}5_1$ Å, $\beta = 103^0$ gefunden.

2. Nach den beobachteten Röntgeninterferenzen und der makroskopischen Symmetrie der Kristalle liegt die Raumgruppe C_s^1 vor.

[5]) Diese Gleichung läßt sich aus der in Fußnote 4, S. 193, angegebenen Formel durch Nullsetzen von h und k ableiten.

[6]) Vgl. Intern. Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (Berlin 1935).

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin.

Über ein neues Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung.

Von Manfred von Ardenne (Berlin). (Eingegangen am 7. August 1944)

Bei der Entwicklung des Universal-Elektronenmikroskopes vor fünf Jahren sah der Verfasser seine Aufgabe darin, ein Instrument höchster Leistungsfähigkeit zu schaffen. Kompromisse zwischen Leistungsfähigkeit einerseits und einfacherer Bedienung und Fertigung andererseits sind bei dieser nicht für Serienfertigung und allgemeinen Einsatz bestimmten Konstruktion stets möglichst zugunsten der erstgenannten Forderung geschlossen worden. Rückblickend kann festgestellt werden, daß die gestellte Aufgabe gelöst wurde, denn durch dieses Instrument[1]) wurde bisher das Gebiet der Elektronen-Übermikroskopie u. a. um folgende Beiträge bereichert:

1. Durch Einführung des Prinzipes der Andrückung der Objektträgerfassung gegen eine die Querverschiebung gestattende Gleitfläche des Objektives wurde die frühere große Empfindlichkeit des Übermikroskopes gegen mechanische Erschütterung beseitigt[2]) und im wesentlichen hierdurch Anfang 1940 das durch Erschütterungseinflüsse vorher zu etwa 10 mμ begrenzte Auflösungsvermögen auf 3 mμ gesteigert.

2. Aus der Überlegung, daß die sehr hohe Tiefenschärfe des Elektronenmikroskopes für das Stereoverfahren große Vorteile gegenüber den Verhältnissen beim Lichtmikroskop bietet, entstanden verschiedene Anordnungen zur Her-

[1]) M. v. Ardenne, Z. Physik **115**, 339 (1940); Z. Physik **117**, 657 (1941); Physik. Z. **43**, 11 (1942).

[2]) Vgl. auch B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 287 und 296 (Berlin 1940).

stellung stereoskopischer Teilbilder und die ersten elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen[3]).

3. Durch Ausrüstung des Objektivsystemes mit im Betrieb zentrierbarer Blende von wenigen μ Durchmesser und durch Ausbildung von Einkristall-Leuchtschirmen aus aktiviertem Zinksulfid mit lichtmikroskopischer Beobachtung wurde die Aufnahme von Dunkelfeldbildern sehr erleichtert und mit diesen Hilfseinrichtungen die ersten übermikroskopischen Dunkelfeldbilder hergestellt[4]).

4. Durch Ausrüstung des Objektivsystemes mit einer Objektabschattungsvorrichtung wurde die elektronenmikroskopische Untersuchung strahlungsempfindlicher Substanz ermöglicht und mit dieser Hilfseinrichtung die ersten übermikroskopischen Bildpaare des Ablaufes von Lebensvorgängen gewonnen[5]).

5. Durch Entwicklung eines Objektivsystemes mit Objektreaktionskammer[6]) wurde die übermikroskopische Untersuchung chemischer Reaktionen zwischen Objektsubstanz und Gasen bei 5 bis 10 Torr Druck am Objekt ermöglicht und vorgenommen.

6. Aus der Überlegung, daß die geringe Wärmeempfindlichkeit insbesondere des magnetischen Elektronenobjektives, ferner das beim Elektronenmikroskop bestehende Vakuum und schließlich die Kleinheit der Präparate für die Untersuchung erhitzter Objekte große Vorteile gegenüber den Verhältnissen beim Lichtmikroskop bietet, entstand das Objektivsystem mit Objekterhitzungseinrichtung[7]). Diese Entwicklung erlaubt die Herstellung übermikroskopischer Bildreihen während einer definierten und veränderlichen Objekterhitzung bis zu über 1500° C.

7. Insbesondere die im Erhitzungs-Übermikroskop sichtbar werdenden Bewegungsvorgänge veranlaßten die Konstruktion einer Vakuumfilmkamera[8]) zur Aufnahme übermikroskopischer Filme sowie langer Bildreihen im Kleinbildformat.

8. Arbeiten am Siemens-Übermikroskop hatten erkennen lassen, daß nach einfachen Umschaltungen im gleichen Gerät Elektronenbeugungsdiagramme der übermikroskopisch untersuchten Objekte zu erhalten sind, und daß diese beiden Methoden zur Feinstrukturforschung sich vorzüglich ergänzen[9]). In Weiterführung dieser Richtung wurde ein einfaches Arbeitsverfahren ausgebildet, um Feinstrahl-Elektronenbeugungsdiagramme (Strahldurchmesser 1 μ und eventuell noch darunter) von bestimmten, einstellbaren Stellen des übermikroskopisch abgebildeten Präparates zu erhalten[10]).

Ausgehend von dem Gedankengut einer zweieinhalb Jahre zurückliegenden Patentanmeldung des Verfassers wurde im Sinne der alten, einleitend erwähnten Aufgabenstellung ein neues Universal-Elektronenmikroskop entwickelt, dem alle Vorzüge der früheren Konstruktion erhalten geblieben sind, das darüber hinaus jedoch neue Eigenschaften von grundsätzlicher Bedeutung besitzt. Im folgenden sollen die wichtigsten Einzelheiten dieses Übermikroskopes besprochen werden.

I. Das Hochleistungsmagnet-Objektiv.

Die Rücksichtnahme auf Objektschleuse, Objektbewegungseinrichtung und Objektträger führte bei allen bisher benutzten magnetischen Übermikroskop-Objektiven zu einer in magnetischer Hinsicht ungünstigen Gestaltung des Eisenkreises (Schwächung des Eisenquerschnittes in der Nähe der Polschuhspitzen und der anschließenden Bereiche, Verlängerung des Eisenweges, magnetische Nebenschlüsse, sehr unsymmetrische Bauart) und zu einer gegenüber dem Objektivschwerpunkt unsymmetrischen Anordnung der Erregerwicklungen. Erstmalig bei der in Fig. 1 gezeichneten und in Fig. 2 photographierten Objektiveinheit des neuen Universal-Elektronenmikroskopes wurde ein konstruktiver Weg gefunden, der die erwähnten Nachteile vermeidet. Die nahezu symmetrisch gebaute Einheit ist im wesentlichen nur nach dem Gesichtspunkt gestaltet, einen möglichst leistungsfähigen Elektromagneten zu erhalten. So befinden sich die Erregerwicklungen, wie bei allen Hochleistungsmagneten, zu beiden Seiten des Magnetfeldes auf besonders kräftig gehaltenen Polkernen und möglichst nahe an den Polschuhspitzen. Es ist kein Zufall, daß das Magnetsystem der rationellen Bauweise moderner Zyklotronmagnete folgt, wenn auch unter starker Verkleinerung des Maßstabes. Das Grundprinzip des Universal-Elektronenmikroskopes, die Ausschleusung und seitliche Herausnahme des ganzen Polschuh-Objektsystemes aus dem Mikroskopgehäuse, ist ebenso wie die Objektbewegungsmechanik und die Abmessungen der Polschuheinsätze erhalten ge-

[3]) M. v. Ardenne, Naturwiss. **28**, 248 (1940).
[4]) Vgl. die Dunkelfeldbilder in: M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie (Berlin 1940).
[5]) M. v. Ardenne und H. Friedrich-Freska, Naturwiss. **29**, 523 (1941).
[6]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940); M. v. Ardenne, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 61 (1942).
[7]) M. v. Ardenne, Kolloid-Z. **97**, 257 (1941).
[8]) M. v. Ardenne, Z. Physik **120**, 397 (1943).
[9]) H. O'Daniel und O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 628 (1940); E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderheft **1940**.
[10]) M. v. Ardenne, E. Schiebold und F. Günther, Z. Physik **119**, 352 (1942).

blieben. Infolgedessen konnten die verschiedenen Spezial-Objektiveinsätze nach einfacher Anpassung an die höhere Leistung des Magnetsystemes (stärkere Einrückung der Objektebene in das Linsenfeld durch Verkürzung des Objektabstandes oder Erweiterung der Bohrungen an den Polschuhspitzen) mit ihren verschiedenen Hilfsvorrichtungen übernommen werden.

Die oberhalb und unterhalb des Objektivraumes zur Schleusung notwendigen Absperrungen sind, wie die Zeichnung Fig. 3 erkennen läßt, trotz der neuen Form des Magnetsystemes gegenüber dem älteren Instrument nur um zwei Zentimeter mehr von der Objektivmitte entfernt worden. Die dadurch bedingte geringe Vergrößerung des Schleusenraumes wurde durch Verbesserung der Evakuierungsverhältnisse mehr als ausgeglichen, so daß die für Objektwechsel bzw. Objektivwechsel benötigte Zeit gleichzeitig auf $1^1/_2$ Minuten abgenommen hat.

Bei dem älteren Instrument mit durch Fett gedichteten Schleusenhähnen zeigten sich trotz geeignet angebrachter Blenden nach längerer Betriebszeit Störungen (Lagenschwankungen des Endbildes) durch Aufladungserscheinungen an allmählich entstehenden Fettfilmen im Innern der Permalloy-Abschirmrohre oder anderen Wandungen im Bereich des Kondensor- und Objektivsystemes. Diese Störungen konnten immer erst durch gründliche Auswaschung dieser Mikroskopteile (z. B. mit Benzin) wieder beseitigt werden. Aus diesem Grunde kommt bei dem neuen Instrument das in Fig. 3 mit dargestellte und in Fig. 4 photographierte fettfreie Ventil zur Anwendung, dessen Bauweise auf ältere Vorschläge meiner Mitarbeiter H. Reibedanz und F. Bernhard zurückgeht.

Obwohl der Grundgedanke zu dem neuen Objektivsystem mit Hochleistungsmagnet, wie oben

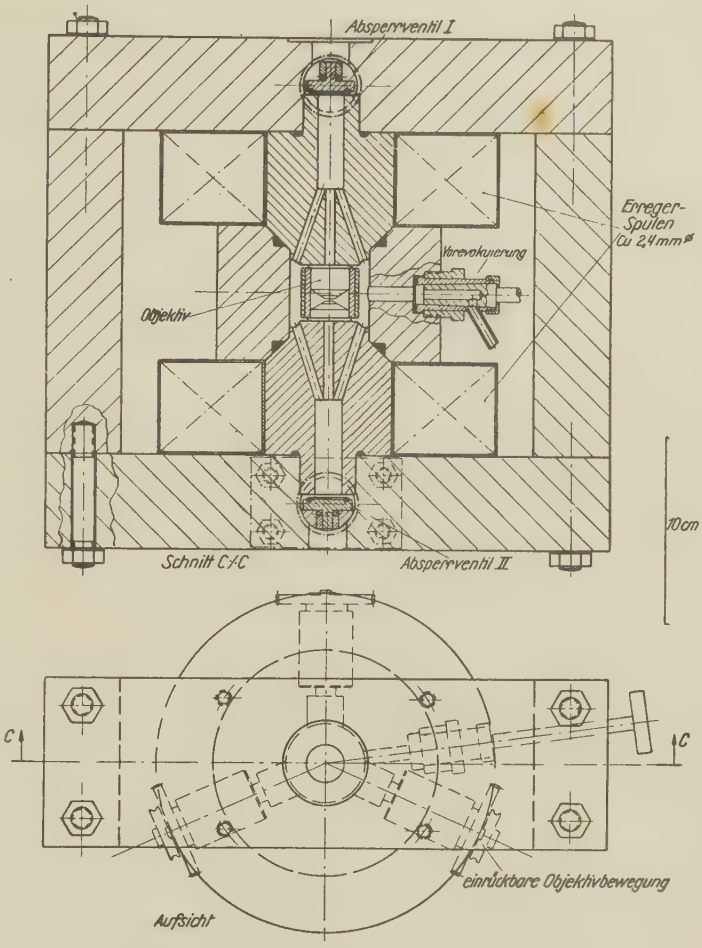


Fig. 1. Schnitt durch die symmetrische und im wesentlichen nach magnetischen Gesichtspunkten gestaltete Objektiveinheit des neuen Universal-Elektronenmikroskopes.

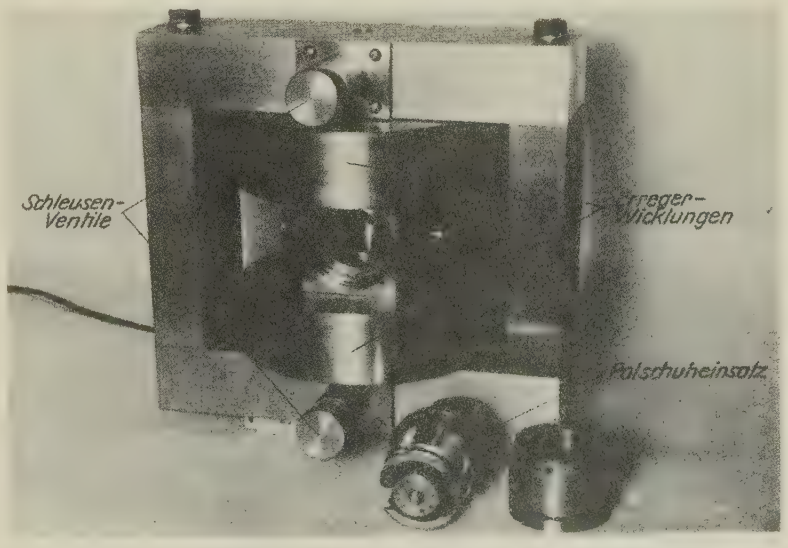


Fig. 2. Ansicht der Objektiveinheit mit Hochleistungsmagnet.

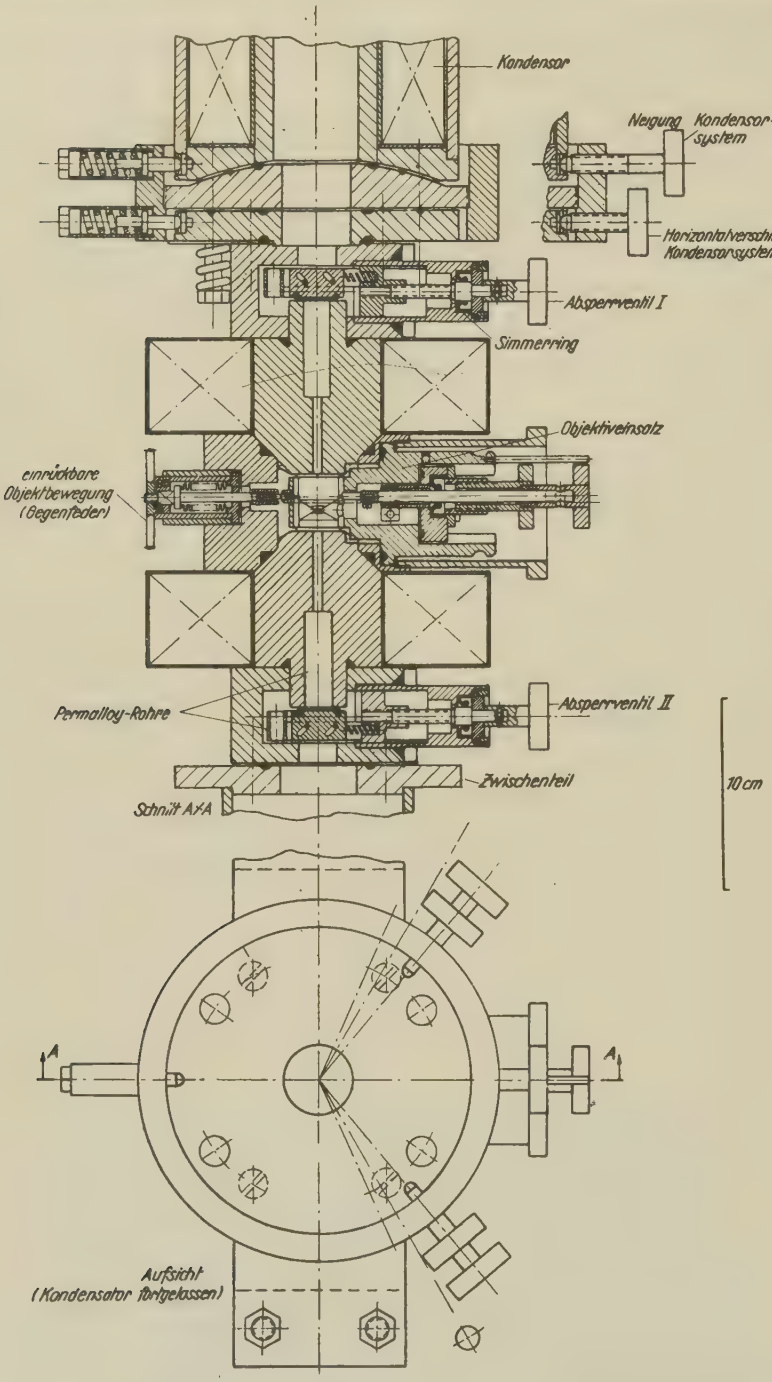


Fig. 3. Schnitt durch die Objektiveinheit mit auswechselbarem Polschuh-Objektsystem und fettfreien Schleusenventilen.

Fig. 4

Die Mechanik des fettfreien Ventiles zur Absperrung des Schleusenraumes der Objektiv-Polschuheinheit.

angedeutet, schon vor zweieinhalb Jahren gefaßt wurde, hat der Verfasser mit seiner Verwirklichung gezögert. Dies hat sich dadurch ergeben, daß in verschiedenen Arbeiten als Haupthindernis für die weitere Verbesserung der Konstanten magnetischer Mikroskopobjektive das Anwachsen der Sättigungserscheinungen an den Polschuhspitzen angeführt wurde. In diesem Falle hätte eine Verstärkung der magnetischen Erregung bei normalen Betriebsspannungen keinen Vorteil bringen können. Erst neuerdings tauchten im hiesigen Laboratorium Anzeichen dafür auf, daß der Entwicklung bisher noch nicht durch Sättigung der Polschuhspitzen eine Grenze errichtet war, sondern nur ein Hindernis durch ungünstige Gestaltung des Magnetsystemes. Dies führte zum Entschluß, trotz der Zeitverhältnisse das hier beschriebene neue Übermikroskop zu bauen.

Die Maximalfeldstärke auf der Achse bei dem neuen Hochleistungsmagnet-Objektiv zeigt Fig. 5 für zwei Polschuhe mit den angegebenen Daten. Die Feldstärkenwerte wurden wie von J. Dosse[11]) bestimmt. Messungen über die Abhängigkeit der Objektivbrennweite von der Erregung bringt Fig. 6 für $U = 60$ kV und das angegebene Magnetsystem. Die für ein magnetisches Mikroskop relativ niedrige Betriebsspannung von 60 kV wurde hier gewählt, da bei kleinerer Spannung der bei Abbildung feinster Partikel entstehende Bildkontrast

[11]) J. Dosse, Z. Physik **117**, 437 (1941).

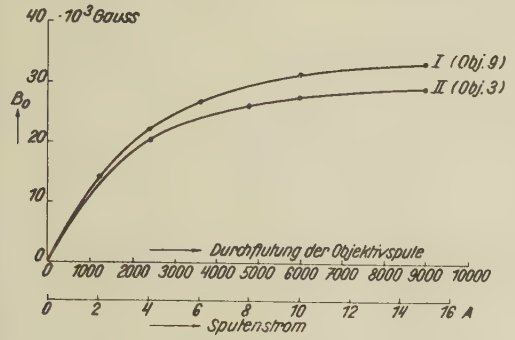


Fig. 5. Maximalfeldstärke B_0 auf der Achse bei zwei Hochleistungsmagnet-Objektiven.

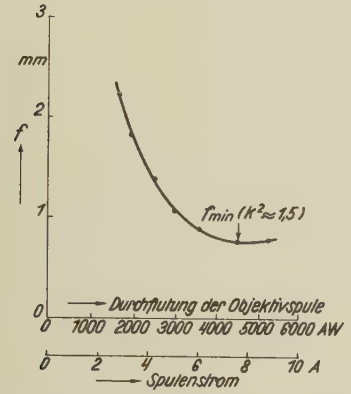


Fig. 6. Brennweite eines Hochleistungsmagnet-Objektives mit den Daten Fig. 5 I und 60 kV Betriebsspannung als Funktion der Magneterregung.

besser und dies für die Ausnutzung eines höheren Auflösungsvermögens anzustreben ist. (Zur Auswirkung eines geringen Elektronendichtekontrastes vergleiche die Einleitung des nächsten Abschnittes.)

Die Größe des erzielten Fortschrittes wird eindrucksvoll erkennbar aus der Gegenüberstellung der aus Fig. 5 und 6 ablesbaren Linsendaten mit den entsprechenden Daten guter Objektive der Industrie[12]). Bei ungefähr gleichen Polschuhbohrungen und Polschuhabständen ist es gelungen, die maximale Feldstärke auf der Achse etwa zu verdoppeln, die minimale Brennweite auf die Hälfte zu verringern, und bei der angegebenen Spannung den Betrieb mit einer Objektlage nahe dem Feldmaximum zu realisieren[13]). Neben der Bemessung des ganzen Magneten sowie der Materialwahl dürfte auch die Dimensionierung des Polschuhes (geringe Eisenschwächung im Bereich der Bohrung des dingseitigen Polschuhes durch Scheibchen-Objektträger zwischen den Polschuhen, steiler Konuswinkel) zum erzielten Ergebnis wesentlich beigetragen haben. Hervorzuheben ist, daß gleichzeitig eine hervorragende Rotationssymmetrie des Feldes u. a. durch besonders sorgfältige Herstellung der Polschuhbohrungen und durch Anwendung einer sehr feinkörnigen einschlußfreien Kobaltweicheisen-Speziallegierung sichergestellt wurde.

Nach W. Glaser und J. Dosse (loc. cit.) beträgt bei dem praktisch etwa gegebenen Glockenfeld magnetischer Mikroskopobjektive sowie zugehöriger günstigster Halbwertsbreiten die Brennweite

$$f_{min} = 85 \frac{\sqrt{U}}{B_0} \text{ mm}$$

und die Öffnungsfehlerkonstante

$$C_{\ddot{o}\,min} = 35 \frac{\sqrt{U}}{B_0} \text{ mm} \quad [U \text{ in Volt}, B_0 \text{ in Gauß}],$$

sowie unter Berücksichtigung des Zusammenwirkens von Öffnungsfehler und Beugungsfehler das Auflösungsvermögen

$$d_{min} = \frac{120}{\sqrt[4]{U \cdot B_0}} \cdot 10^{-6} \text{ mm}.$$

Hiernach berechnen sich beispielsweise für das Objektivsystem Fig. 5 II, $B_0 = 26000$ Gauß und $U = 60$ kV:

$$f_{min} = 0{,}8 \text{ mm},$$
$$C_{\ddot{o}\,min} = 0{,}33 \text{ mm},$$
$$d_{min} = 0{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ mm} = 6 \text{ AE}.,$$
$$(\alpha_{opt} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}).$$

Setzt man sich als Ziel, dieses Auflösungsvermögen eines Tages auch praktisch zu erreichen und auszunutzen, so gewinnt die Frage der Temperaturerhöhung der Objekte im Mikroskop sehr große Bedeutung. Auf diese Frage und einen Weg zu ihrer Lösung sei im folgenden Abschnitt eingegangen.

II. Justierbare Vorblende zur Herabsetzung der Objektbelastung.

Das Auflösungsvermögen günstiger Photoschichten (z. B. Agfa Spektral Blau hart, Medional 8 Min. 85 g/l) beträgt bei Betriebsspannungen der angegebenen Größe und bei schwachem Kontrast ($^{92}/_{91} = 1{,}1$) nach eingehenden Untersuchungen von B. v. Borries[14]) etwa 0,12 mm. Um ein Mikroskopauflösungsvermögen von 0,6 $\cdot 10^{-6}$ mm ausnutzen zu können, muß daher die elektronenoptische Vergrößerung den Wert $V_d = 2 \cdot 10^5$ erreichen. Sie muß für den zugrunde gelegten geringen Elektronendichtekontrast also etwa 5 bis 6mal so groß gewählt werden wie bei den besten bisher praktisch erreichten Auf-

[12]) Vgl. J. Dosse, Z. Physik **117**, 722 (1941), Fig. 8; E. Ruska, Arch. Elektrotechn. **36**, 431 (1942), Fig. 4.

[13]) Siehe hierzu W. Glaser, Z. Physik **117**, 285 (1941) und J. Dosse, loc. cit.

[14]) B. v. Borries, Z. Physik **122**, 539 (1944).

lösungswerten[15]) des Übermikroskopes. Das bedeutet jedoch eine etwa dreißigmal höhere beleuchtende Elektronendichte (erzielbar durch die hohe wirksame Kondensorapertur $\alpha_{opt} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ des guten Objektivsystemes sowie auf Kosten der Kathoden-Lebensdauer durch stärkeres Heizen der Kathode) und damit dreißigmal höhere Objektbelastung, wenn die gleiche Elektronendichte in der Endbildebene verlangt wird. Dieses Verlangen braucht glücklicherweise nicht gestellt werden, um die Scharfstellung auf Grund der Beobachtung des Endbildleuchtschirmes bequem vornehmen zu können, da bisher für Hellfeldbilder noch eine gewisse Helligkeitsreserve bestand. Die bei Erreichen des theoretischen Auflösungsvermögens wohl etwa erforderliche Verzehnfachung der Elektronendichte in der Objektebene würde jedoch bei den bisher üblichen Objektsystemen zu einer in den seltensten Fällen noch tragbaren Temperaturerhöhung der Objekte führen. Zahlenmäßig lassen sich diese Zusammenhänge an Hand einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von B. v. Borries und W. Glaser[16]) für Folienobjekte abschätzen. Bei der erwähnten Vervielfachung der Elektronendichte in der Objektebene, üblichen Folienobjekten und Objektträgerblenden (0,1 mm Lochdurchmesser) würden Objekttemperaturen von über 1000° C vorkommen und bei anderen Objekten der Praxis die Regel bilden. Für die Aussichten der übermikroskopischen Forschung, insbesondere auch für das in diesem Heft behandelte Gebiet der Faserstoff-Forschung ist von großer Bedeutung, daß ein relativ einfacher Ausweg aus diesen Schwierigkeiten gefunden werden konnte. Er besteht darin, daß möglichst dicht oberhalb der Objektebene, aber thermisch gut von dem Objektträger isoliert, eine feine von außen justierbare Blende angebracht wird. Der Zweck dieser Feinvorblende besteht darin, nur gerade diejenige Fläche des Objektes zu durchstrahlen, die im hochvergrößerten Endbild wiedergegeben wird. Daß durch diese Maßnahme eine wesentliche Absenkung der Objekttemperatur eintritt, beruht auf der von v. Borries und Glaser getroffenen Feststellung, wonach schon bei Objektträgerfolien der üblichen Dicke (10^{-5} mm) die Wärmeableitung längs der Folie von erheblichem Einfluß auf die Temperaturgestaltung ist. Bei einem Endbilddurchmesser von beispielsweise 100 mm und einer elektronenoptischen Vergrößerung von $2 \cdot 10^5$ könnte theoretisch die Feinvorblende bis auf $^1/_2\,\mu$ Strahldurchmesser reduziert werden, ohne daß bei richtiger Blendenjustierung eine Verringerung des Endbildgesichtsfeldes eintreten würde. Praktisch braucht und wird man zunächst lange nicht so weit gehen, denn wie die Kurven Fig. 7 erkennen

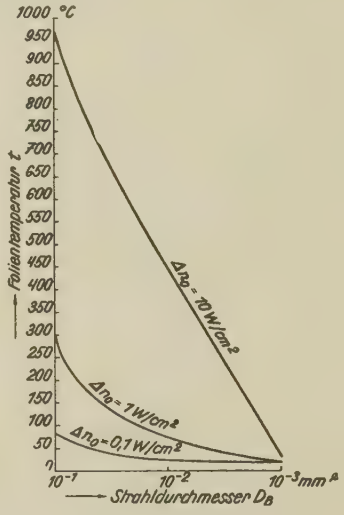


Fig. 7. Die Wirkung der Feinvorblende zur Herabsetzung der thermischen Objektbelastung.

lassen, bleiben schon bei Strahldurchmessern von einigen μ und einem angenommenen Wert der aufgenommenen Leistungsdichte von

$$\Delta n_0 = 1{,}0 \text{ bis } 10 \text{ W/cm}^2$$

und den weiteren etwa zutreffenden Daten die Objekterhitzungen in erträglichen Grenzen. Vergleichsweise sei darauf hingewiesen, daß als bisheriger Höchstwert für die von den Folien aufgenommene Leistungsdichte in der eben zitierten Arbeit

$$\Delta n_0 = 0{,}05 \text{ bis } 0{,}8 \text{ W/cm}^2$$

angenommen ist. Die dem besten Auflösungsvermögen zugeordnete und einzustellende Kondensorapertur liegt, wie oben angegeben, bei 10^{-2}. Durch die Feinvorblende tritt also nur dann keine kritische Beschränkung der Kondensorapertur ein, wenn sie sehr dicht oberhalb der Objektebene angebracht wird. Eine recht vorteilhafte konstruktive Lösung dieser Sonderaufgabe zeigt Fig. 8. Bei ihr wird die Tatsache der Dinglage nahe dem Feldmaximum dazu benutzt, um den Objektträger als mit Bohrung versehenes oder aus feinster Drahtgaze gestanztes Scheibchen zwischen den Polschuhen anzuordnen, nach dem früheren Prinzip zu bewegen und auszuwechseln. Störungen der magnetischen Symmetrie des oberen Polschuhs durch Bohrlöcher für Stoßstangen der Objektbewegung entfallen bei dieser Bauweise. Die Feinvorblende von 6 μ Lochdurchmesser befindet sich in solchem experimentell ermittelten Abstand, daß unter Mitwirkung des oberhalb der Objektebene liegenden Feldanteiles der starken

[15]) M. v. Ardenne, Physik. Z. **42**, 72/74 (1941), mit $\alpha = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ mm; E. Ruska, Kolloid-Z. **107**, 2 (1944), mit $\alpha = 2{,}0 \cdot 10^{-6}$ mm.

[16]) B. v. Borries und W. Glaser, Kolloid-Z. **106**, 123 (1944).

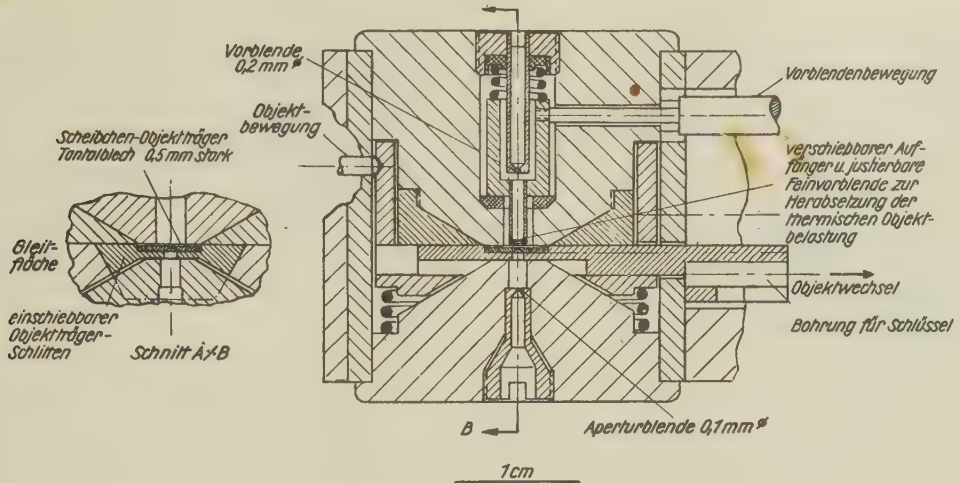


Fig. 8. Kobaltweicheisen-Feinkorn-Objektiv mit Feinvorblende und Objektlage zwischen den Polschuhen.

Linse gerade eine Ausblendung der beleuchtenden Elektronenstrahlung auf den Wert der günstigsten Apertur $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ eintritt. Durch diese Bemessung gewinnt man den weiteren Vorteil, daß die Einstellung auf die günstigste Kondensorapertur, die bisher erhebliche Erfahrung verlangte, sehr vereinfacht wird. Nach Einschaltung der Feinvorblende braucht in diesem Falle nur auf größte Helligkeit geregelt zu werden, damit diese wichtige Voraussetzung für bestes Auflösungsvermögen erfüllt wird. Das Vorhandensein der feinen, justierbaren Blende dicht oberhalb des Objektes kann auch für die Aufnahme von Feinstrahlbeugungsdiagrammen (unter Ausschaltung der Linse) nützlich sein. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der zwischen Objektebene und Feinvorblende liegende Feldanteil der Linse eine Verkleinerung des Strahldurchmessers in der Objektebene gegenüber dem Durchmesser der Feinvorblende bewirkt.

Damit die Vorblende (Tantal), die einen erheblichen Teil der nicht zur Abbildung benutzten Elektronenstrahlung absorbiert, hierdurch keine kritische Aufheizung erfährt, empfiehlt es sich, nicht nur für gute Wärmeabführung zu sorgen, sondern gemäß Fig. 8 noch oberhalb der Feinvorblende eine feste weitere Vorblende anzuwenden, die den Querschnitt des die Feinvorblende treffenden Elektronenbündels möglichst beschränkt. — Die richtige Einjustierung der Feinvorblende kann bei den Objektivsystemen nach Fig. 8 beispielsweise wie folgt geschehen. Zunächst wird nach dem Einsetzen der Objektiveinheit in das Mikroskop die (überdies in der Bohrung aus Eisen angefertigte) Stange mit der Feinvorblende noch nicht eingerückt. In dieser Stellung wird mit schwacher Beleuchtungsstärke und schwacher Projektivvergrößerung das Mikroskop sehr gut zentriert, dann das Objekt durchmustert und die später mit hoher Vergrößerung aufzunehmende Objektpartie genau in die Mitte des Endbildes justiert. Dann wird die Feinvorblende eingeschoben und ihr Mittelpunkt mit der optischen Achse des Objektives zur Übereinstimmung gebracht. Unter Beobachtung des Zwischenbildleuchtschirmes gestaltet sich diese Justierung bei Verwendung der in Fig. 9 mit dargestellten mechanischen Mittel recht einfach. Nach richtiger Justierung gelangt das ganze Hellfeldbild durch die Bohrungen des Projektivs. Beim Objektwechsel bleibt die Einstellung der Feinblende erhalten, da hierfür der Polschuheinsatz nicht aus dem Instrument herausgenommen zu werden braucht.

Vorblende und Feinvorblende bewirken bei der neuen, in Fig. 10 abgebildeten Anordnung, daß der Objektträger selbst nicht merklich erhitzt wird, d. h. daß eine niedrige Umgebungstemperatur erhalten bleibt. Hätte man versucht, der Tem-

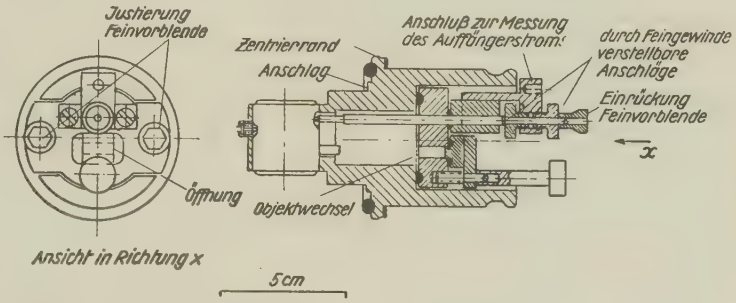


Fig. 9. Feinkorn-Objektiv für höchstes Auflösungsvermögen mit Hilfsvorrichtungen zur Messung der Bestrahlungsdichte und zur Herabsetzung der thermischen Objektbelastung (Ausführung II).

Fig. 10. Ansicht der äußeren Mechanik des Objekteinsatzes mit Auffänger zur Messung der Bestrahlungsdichte und justierbarer Feinvorblende (Ausführung I).

peraturerhöhung durch Wahl von Objektträgerblenden mit sehr kleinem Durchmesser zu begegnen, so wäre eine starke Erhöhung der Umgebungstemperatur durch von der Objektträgerblende absorbierte Elektronen kaum zu vermeiden gewesen. Hier wird also ein wichtiger Vorteil des eingeschlagenen Weges zur Lösung der behandelten Frage offenbar.

III. Einschaltbarer Auffänger zur Messung und Einregelung der Elektronendichte am Objekt.

Bei dem Verlauf der Kurven in Fig. 7 ist leicht einzusehen, daß es zur Untersuchung temperaturempfindlicher Objekte mit hoher Auflösung sehr nützlich sein würde, die Elektronendichte am Objekt im Betrieb zu messen und auf bestimmte jeweils noch zulässige Werte hochregeln zu können. Auch diese Aufgabe wird von dem Objektivsystem Fig. 8 einfach gelöst. Hierzu ist der Träger für die Feinvorblende gleichzeitig als Elektronenauffänger ausgebildet und vom Mikroskopgehäuse isoliert. Die vom Auffänger gemessenen Ströme liegen in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-4} Ampere, je nach Kondensoreinstellung. 10^{-5} Ampere Auffängerstrom ergeben unter den Annahmen Fig. 7, 60 kV u. 0,3 mm Vorblendendurchmesser einen Wert $\Delta n_0 = 0{,}15$ W/cm². Durch das hier besprochene Blenden-Auffängersystem wird also nicht nur die Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop erheblich verringert, sondern zugleich ein Weg eröffnet, um die Bestrahlungsstärken zu reproduzieren und zu kontrollieren. Der Wert, ja die Notwendigkeit dieser Kontrolleinrichtung geht aus der Tatsache hervor, daß allein durch die Abnutzung ein und derselben Kathode im praktischen Mikroskopbetrieb Intensitätsschwankungen im Verhältnis von 1 : 5 und mehr vorkommen. Bei Vorhandensein dieser Einrichtung gelingt unter Ausschaltung des Kondensors auch die Herbeiführung gleichbleibender Kathoden- bzw. Kathodensystemergiebigkeit auf einfache Weise.

IV. Wechselprojektiv mit Mehrschichten-Polschuhsystem.

Je größer die Mehrleistung des Elektronenmikroskopes gegenüber dem Lichtmikroskop wird, desto häufiger tritt bei der praktischen Arbeit der Wunsch auf, von dem gleichen Objekt auch schwach und sehr schwach (z. B. 1000fach) vergrößerte Aufnahmen herzustellen. Bei vielen Präparaten komplizierterer Systeme wird nur durch solche Bildreihen der Anschluß an ihr bekanntes Aussehen im Lichtmikroskop bewirkt. Da im Universal-Elektronenmikroskop bereits eine Reihenbild-Kamera enthalten ist bzw. die Aufnahme längerer Bildreihen durch die weiter unten besprochene Kleinbildfilm-Kamera sehr erleichtert wird, erscheint die Entwicklung eines Wechselprojektives besonders angebracht. Während E. Ruska[17]) die gleiche Aufgabe durch eine Revolver-Konstruktion gelöst hat, ist vom Verfasser der aus Fig. 11 ersichtliche Weg eines Mehrschichten-Polschuhsystemes beschritten worden. Praktisch läßt sich mit dem in Fig. 12 abgebildeten Wechselprojektiv der Bereich elektronenoptischer Vergrößerungen von 1000 bis 200000 bei dem Hauptobjektiv des Instrumentes überstreichen. Die Vergrößerungsbereiche ausreichend kleiner Verzeichnung wurden nach einer früher beschriebenen Methode

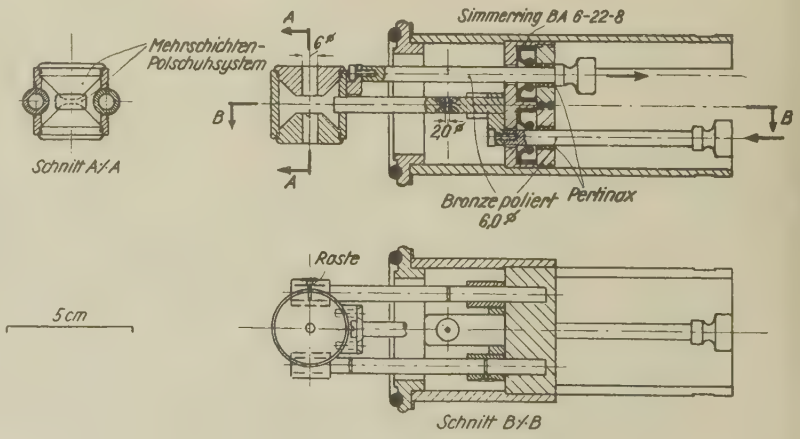


Fig. 11. Schnitt durch das Wechselprojektiv.

[17]) E. Ruska, loc.cit., Kolloid-Z. **107**, 2, 222 (1944).

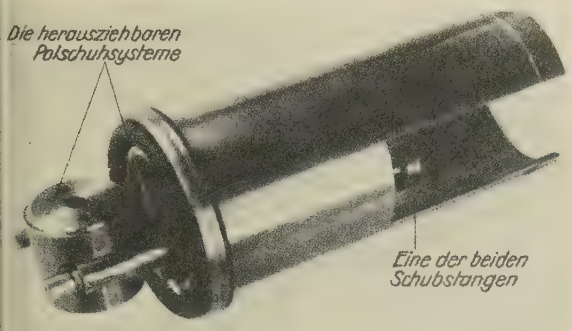


Fig. 12. Ansicht des Wechselprojektives mit Mehrschichten-Polschuhsystem.

bestimmt.[18]) Das Vorhandensein mehrerer abgestufter Vergrößerungsbereiche kleiner Bildverzeichnung ist vor allem für die Aufnahme von (gegen Verzeichnungsfehler hochempfindlichen) Stereobildern wertvoll.

V. Selenphotoelement zur Kontrolle der Elektronendichte in der Endbildebene.

Nachdem durch die Auffängereinrichtung eine Bestimmung der Elektronendichte am Objekt vorgenommen werden kann, ist es naheliegend, auch eine Messung der Elektronendichte in der Ebene des Endbildes durchzuführen. Diese Messung ergibt eine weitere Kontrolle der Intensitätsverhältnisse im Instrument, vor allen Dingen aber eine Unterlage zur Wahl der günstigsten Belichtungszeit. Eine unmittelbare Messung der Elektronendichte durch einen Auffänger erscheint wegen der sehr niedrigen erzielbaren Stromwerte nicht zweckmäßig. Ausgezeichnet bewährt hat sich die in Fig. 13 abgebildete Anordnung, wo neben der Klappe des Endbildleuchtschirmes eine unmittelbar von den Strahlelektronen getroffene Spezial-Selenzelle als photoelektrischer Belichtungsmesser vorgesehen ist. Diese Zelle, die etwa 3 cm² lichtempfindliche Fläche besitzt, liefert bei 60 kV Strahlspannung einen Strom von etwa 10^{-8} Amp. bei einer Elektronendichte, die etwa 1 Sek. Belichtungszeit z. B. bei der oben erwähnten Photoschicht erfordert. Die Anwendung der Selenzelle als Auffänger bringt hier eine Stromzunahme um mehrere Größenordnungen mit sich, die deswegen wertvoll ist, weil durch sie handliche Galvanometerkonstruktionen für diesen Zweck verwendbar werden. Bei den Bemühungen zur Auffindung einer günstigen Form des photoelektrischen Belichtungsmessers am Übermikroskop wurde unter Verwendung der gleichen Zelle die Strahlintensität in einer Anordnung bestimmt, in der eine dünne Glasplatte auf die Zellenschicht gelegt und die dem Strahl zugekehrte Seite der Platte mit einem Leuchtschirm üblicher Art belegt wurde. Interessant ist, daß mit dieser Variation, bei der ebenfalls die hohe kinetische Energie der einfallenden Elektronen zur Auswirkung kommt, sich eine siebenmal geringere Empfindlichkeit ergab als bei unmittelbarem Einfall der Elektronen auf das Selenphotoelement.

VI. Kleinbildfilm-Kamera.

Bei der praktischen Arbeit mit der Vakuum-Filmkamera[19]) zum Universal-Elektronenmikroskop hat die mit vorgesehene Möglichkeit der Aufnahme längerer Bildreihen im Kleinbildformat sich als sehr nützlich für viele Aufgaben der Übermikroskopie erwiesen. Aus diesem Grunde wurde für das neue Instrument als weitere Hilfseinrichtung ein getrennter Kamera-Einsatz für Aufnahme auf Kleinbildfilmen geschaffen, der auswechselbar mit dem

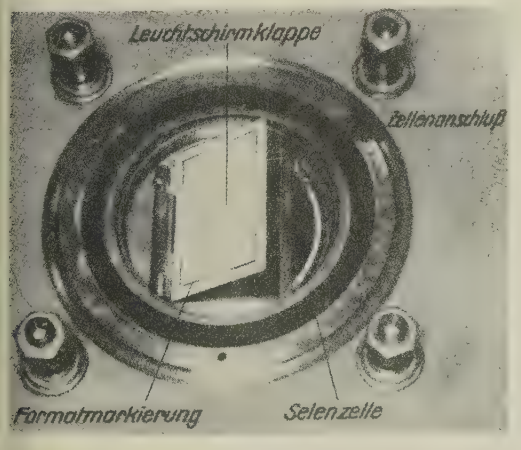


Fig. 13. Anordnung der unmittelbar von Elektronen getroffenen Spezial-Selenzelle neben dem Endbildleuchtschirm.

Fig. 14. Kamera-Einsatz für Aufnahme auf Kleinbildfilm, auswechselbar mit dem Einsatz für zwei Platten 4,5×6 cm.

[18]) M. v. Ardenne, Z. Physik **117**, 602 (1941).

[19]) M. v. Ardenne, Z. Physik **120**, 397 (1943).

Einsatz für zwei Platten $4^1/_2 \times 6$ cm und auswechselbar mit der Vakuum-Filmkamera gehalten ist. Bei diesem in Fig. 14 abgebildeten und von H. Reibedanz konstruierten Kamera-Einsatz ist durch größeren Krümmungsradius der Filmtransportrollen und den langsameren Filmtransport erreicht, daß Brüche des im Vakuum trocknenden Filmmaterials unterbleiben. Aus diesem Grunde erübrigt sich die bei der Kinokamera notwendige Druckunterteilung. Der Filmtransport von Aufnahme zu Aufnahme wird bei der abgebildeten Einrichtung durch eine Umdrehung der rechts sichtbaren Kurbel bewirkt. Der daneben sichtbare Metallschliff dient zum Ansetzen einer Ausfriertasche für schnellere Evakuierung nach dem Einsetzen einer neuen Kleinbildpatrone.

VII. Die Gesamtkonstruktion des Instrumentes für 60—100 kV und des 200 kV-Instrumentes.

Den Schnitt durch das Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnetobjektiv vermittelt Fig. 15. Gegenüber dem älteren Instrument ist das Mikroskop nicht unerheblich verkürzt worden. Dank der sehr massiven Ausführung der Polkerne des Objektivmagneten konnte auf die verschiebbare äußere Permalloy-Bandabschirmung ganz verzichtet werden. Die Justierung des Kondensorsytemes ist jetzt so ausgeführt, daß die Neigung des Oberteiles um das Objekt als Schwenkungsmittelpunkt erfolgt. Alle diese Abänderungen wirken im Sinne einer Vereinfachung der Bedienung. Die Gesamtansicht

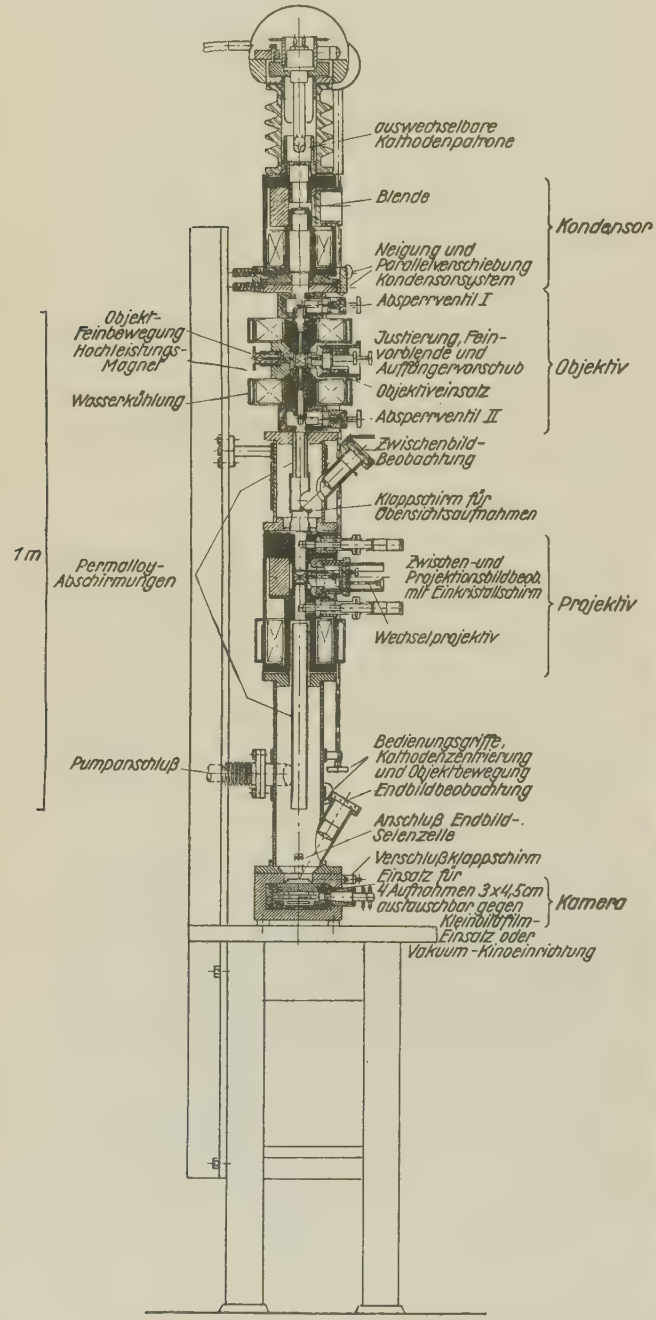


Fig. 15. Schnitt durch das Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv.

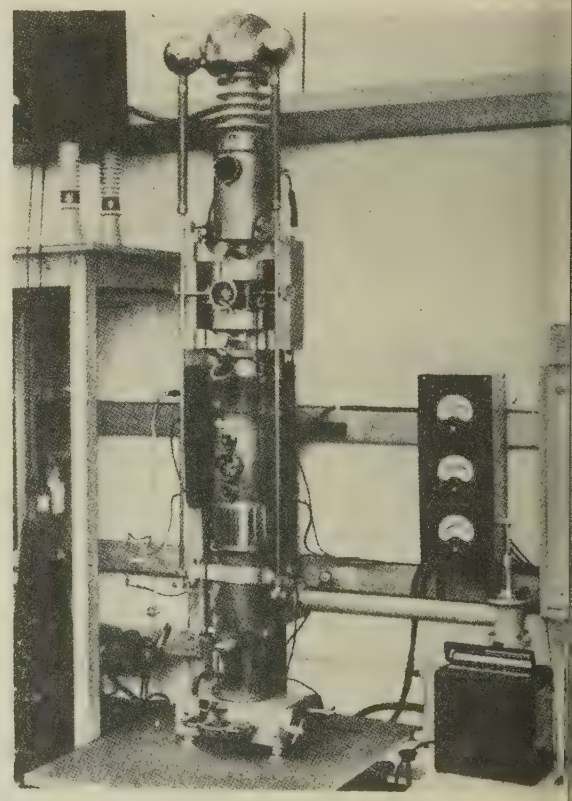


Fig. 16. Blick auf das Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnet-Objektiv und herabgesetzter thermischer Objektbelastung.

des Mikroskopes zeigt Fig. 16. Das rechts sichtbare Galvanometer kann wahlweise an den Auffänger oberhalb der Objektebene oder an die Selen-Photozelle in der Endbildebene angeschaltet werden. Einen weiteren Blick auf den mittleren Teil des Übermikroskopes mit dem Objektiv- und Projektivsystem gewährt Fig. 17. Die Speisung des Mikroskopes wird aus einer neuen Hochspannungsquelle vorgenommen, deren Spannung zwischen 50 und 120 kV veränderlich ist. Für die Ausbügelung der Netzspannungsschwankungen sorgt ein angepaßter magnetischer Gleichhalter.

Der durch das Hochleistungsmagnet-Objektiv erreichte Fortschritt wird auch dem 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop zugute kommen. Nach dem im Gange befindlichen Neubau wird dieses Instrument die in Fig. 18 dargestellte ebenfalls stark verkürzte Form haben. Um die erforderliche hohe elektronenoptische Vergrößerung auch bei der hohen Betriebsspannung sicherzustellen, ist hier auch die Projektivstufe mit dem Hochleistungsmagneten versehen. Unter Kürzung des Beschleunigungsrohres ist die Zahl der Beschleunigungsstufen auf vier erhöht worden. Für die Wicklungen beider Hochleistungsmagnete ist im Hinblick auf die hohe Betriebsspannung ein noch etwas größerer Raum vorgesehen. Da bei 200 kV trotz der verstärkten Erregung im Objektiv eine Objektlage zwischen den Polschuh-

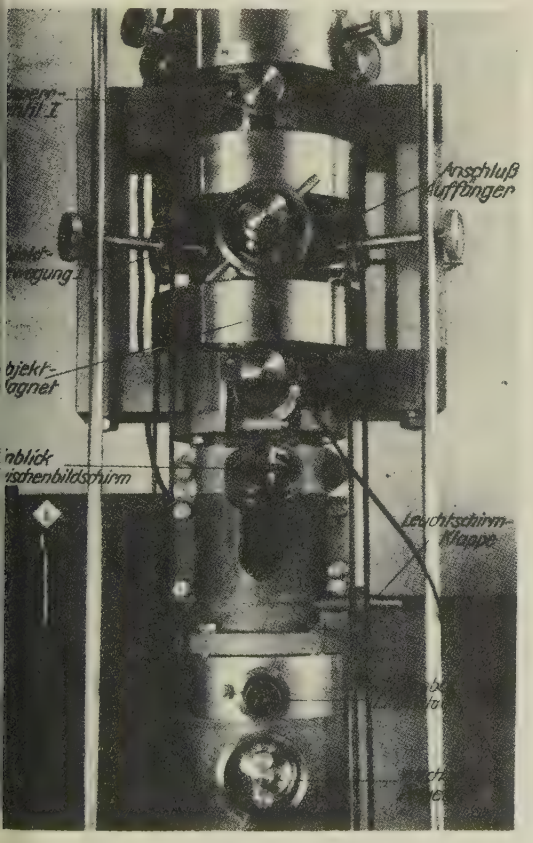


Fig. 17. Der mittlere Teil des Instrumentes mit dem Objektiv- und Projektivsystem.

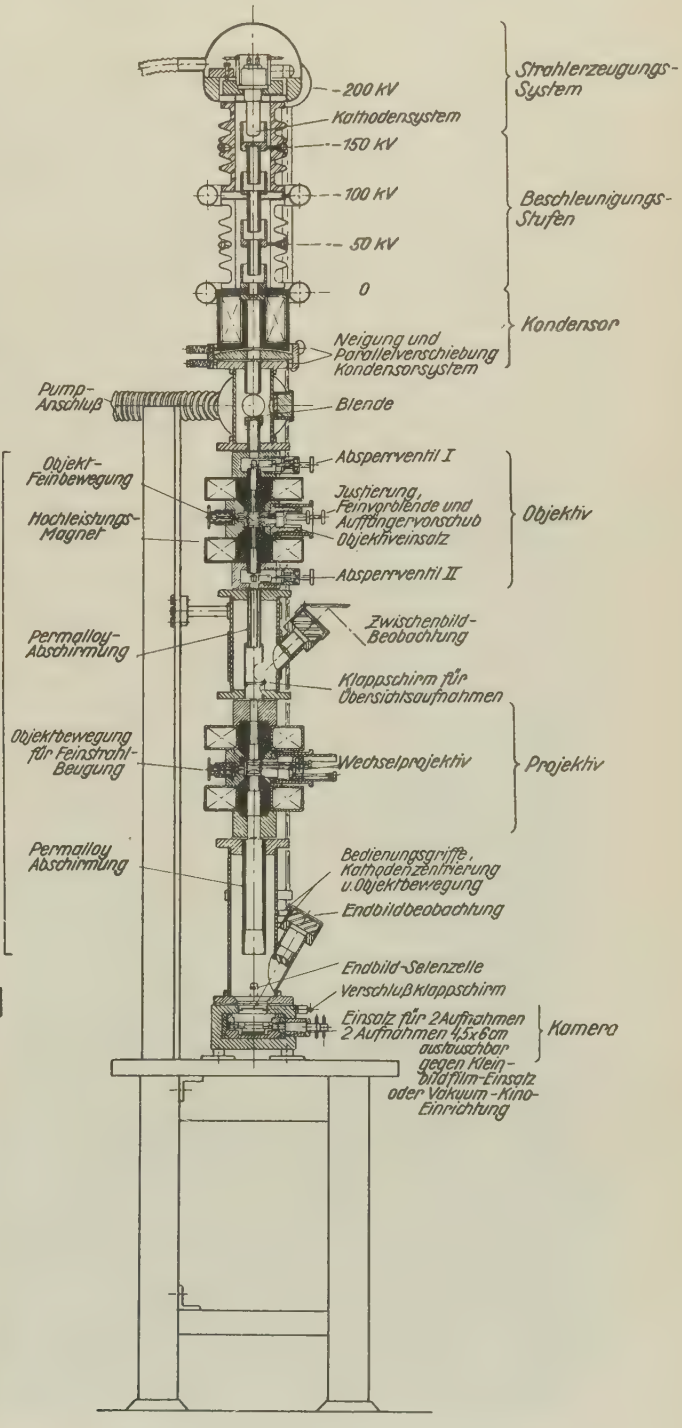


Fig. 18. Schnitt durch das 200-kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Hochleistungsmagnetlinsen.

spitzen nicht mehr zur Scharfstellung führte, mußte eine etwas abgewandelte Konstruktion des Objektiveinsatzes Anwendung finden. Bei etwas kräftiger Ausführung der Eisenteile im Polschuhsystem und der Polkerne ist die Form des Objektivmagneten noch mehr der Ausführung von Hochleistungsmagneten für die Untersuchung magneto-optischer Effekte angeglichen. — Für die Durchführung von Feinstrahlbeugungsaufnahmen bei Objektanordnung in der Projektivstufe nach Verfahren des Verfassers (loc. cit.) ist auch an dieser die Mechanik für die Objektbewegung angebracht. Der Plattenkameraeinsatz ist bei dem 200 kV-

Fig. 19. Zinkkristalle verschiedenster Größe, im Vakuum auf eine Metalloxydfolie aufgedampft, photographiert mit dem beschriebenen Instrument. Betriebsspannung 60 kV. Vergrößerung 210 000fach (V_{el} 45 000fach).

Instrument für zwei Aufnahmen im Format $4^1/_2 \times 6$ cm konstruiert.

VIII. Ergebnisse.

Mit der beschriebenen Anlage wurde eine große Anzahl von Bildern mit elektronenoptischen Vergrößerungen über 40000fach aufgenommen, die auch praktisch den bei dem neuen Objektiv erwarteten Fortschritt erkennen lassen. Weiterhin hat sich die Wirkung der Feinvorblende im Sinne der obigen Darlegung, insbesondere bei Folienobjekten voll bestätigt.

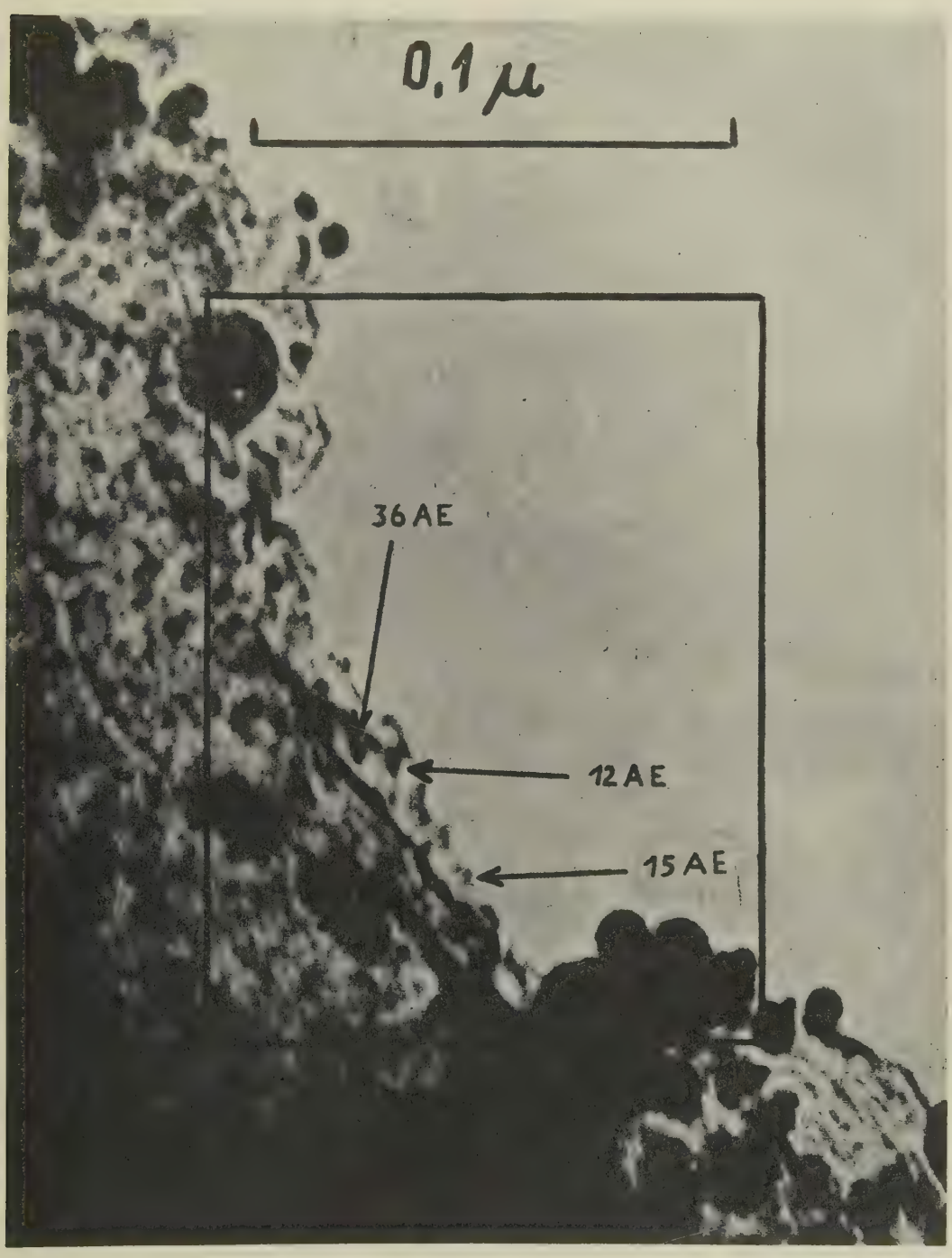


Fig. 20. Ausschnitt aus der Aufnahme Fig. 19. Auflösungsvermögen 12 bis 15 AE.

Eine ausführliche Untersuchung über die Verringerung der Objekterhitzung durch die Feinvorblende bei einer größeren Anzahl bekannter Objekte ist zur Zeit im Gange.

Eine mit dem beschriebenen Instrument bei bester Zentrierung erzielte Aufnahme von sehr feinen Zinkkristallen stark unterschiedlicher Größe bringt Fig. 19. Einen 700000fach vergrößerten Ausschnitt aus der Elektronenaufnahme Fig. 19 bringt Fig. 20. Aus ihr läßt sich ein Auflösungsvermögen von zur Zeit etwa 12–15 AE. folgern. Das praktisch erzielte Auflösungsvermögen ist also etwas mehr als halb so groß wie die aus den Linsenkonstanten berechnete günstigste Auflösung. Der Grund für die Minderleistung gegenüber dem theoretischen Wert dürfte in Störungen der Rotationssymmetrie des Objektivfeldes (verursacht z. B. durch auch bei der benutzten Feinkornlegierung noch verbleibende magnetische Inhomogenität des Polschuhspitzen-Materials) zu suchen sein. Mit dem Auflösungsvermögen von 12—15 AE. ist nunmehr praktisch mit sehr ähnlichen Objektivdaten, wie früher angenommen, etwa jene Leistung des Übermikroskopes erreicht, die der Verfasser 1938 in einer Arbeit[20]) über die Grenzen des Auflösungsvermögens bei dem Übermikroskop abgeschätzt hatte.

IX. Zusammenfassung.

Eine neue Form des Universal-Elektronenmikroskopes wird beschrieben. Ein großer Fortschritt im Auflösungsvermögen des Übermikroskopes auf etwa 12 bis 15 AE. wird erreicht durch ein Objektiv mit Hochleistungsmagnet, bei dem mit ungefähr gleichen Polschuhbohrungen und Polschuhabständen wie bei guten Objektiven der Industrie es gelungen ist, die maximale Feldstärke auf der Achse etwa zu verdoppeln (Wert $B_0 = 26000$ Gauß), die Brennweite auf die Hälfte zu verringern (Wert $f_{min} = 0{,}8$ mm) und bei der Spannung von 60 kV den Betrieb mit einer Objektlage nahe dem Feldmaximum zu realisieren. Durch eine feine, einrückbare, einmal zu justierende Blende (z. B. 6 μ Durchmesser) dicht oberhalb des Objektes gelingt es trotz der (bei Ausnutzung der höheren Auflösung eintretenden) starken Zunahme der Elektronendichte, eine kritische Objekterhitzung bei vielen Objektarten zu vermeiden. Die Wirkung der Feinvorblende beruht darauf, daß im Bemessungsgrenzfall gerade diejenige sehr kleine (daher durch Wärmeableitung gekühlte) Fläche des Objektes durchstrahlt wird, die im Endbild hochvergrößert erscheint. Die Vorblende ist gleichzeitig als Elektronenauffänger zur Messung der Elektronendichte am Objekt sowie als Hilfseinrichtung zur Herbeiführung der günstigsten Beleuchtungsapertur ($\alpha_{opt} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$) ausgebildet. Als weitere Neuerungen werden ein Wechselprojektiv mit Mehrschichten-Polschuhsystem, ein unmittelbar von den Elektronen getroffenes Selenphotoelement neben der Leuchtschirmklappe als Belichtungsmesser und eine Kleinbildfilm-Kamera beschrieben. Aus einer wiedergegebenen 210000 bzw. 700000fach vergrößerten Aufnahme wird ein Auflösungsvermögen von 12 bis 15 AE. gefolgert.

* * *

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. Thiessen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist der Verfasser für wirksame Unterstützung der Arbeit und Gewährung einer Forschungsbeihilfe sehr zu Dank verpflichtet.

[20]) M. v. Ardenne, Z. Physik **108**, 338 (1938).

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, E. V., Arbeitskreis im NSBDT, Frankfurt a. M.

Gestalt und Gestaltswandel von Stoffen im glasigen Zustand mit besonderer Berücksichtigung des Glasfadens.

Versuch eines Entwurfs einer Gestaltshypothese der Gläser.

Von Hans Freytag (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 26. Mai 1944)

Stoffe im glasigen Zustand bieten ihrer Erkenntnis und damit souveränen Beherrschung vor allem als Werkstoff größte Hindernisse. Schon die Schwierigkeiten beim Entwerfen eines verständlichen Bildes vom Aufbau glasiger Substanzen und einer befriedigenden Definition des glasigen Zustandes sowie der Dualismus anorganisch—organisch, der scheinbar bei Betrachtung der chemischen Zusammensetzung solcher Stoffe zutage tritt, belegen die von diesen starren Stoffen eingenommene Sonderstellung. Verschärft wird die Sachlage noch durch ihre eigenschaftsbegründete mannigfache Anwendung als Werkstoffe (1).

Die in letzter Zeit im Vordergrund des technischen Interesses stehenden Glasfäden (einschließlich der analog erzeugten SiO_2-Glas-, Schlacken- und Gesteinsfäden) erscheinen als zum Teil mit unerwarteten Eigenschaften begabte Gebilde. Sie unterscheiden sich nicht unerheb-

lich vom räumlich anders ausgedehnten Ausgangsmaterial. Es liegt nahe, von solcher Erfahrung ausgehend, wenigstens versuchsweise Vorstellungen zu entwickeln, ob und wie sich eine offenbare räumliche Wandlung der glasigen Stoffe auf ihre Eigenschaften auswirkt. Das Vorhaben verfolgt den Zweck, die experimentelle Forschung auf dem Gebiet des Werkstoffes Glas in neue Bahnen zu lenken. Erleichtert wird die morphologische Betrachtung wesentlich dadurch, daß sie an der Darstellung der theoretischen Chemie vom „Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre" von K. L. Wolf (2) anknüpfen kann.

I. Allgemeine Beschreibung der Glasfädenbildung. Eine bildsame (erweichte oder schmelzflüssige) Glasmasse beliebiger räumlicher Ausdehnung wird durch Ausübung eines Zuges in ein wohldefiniertes räumliches Gebilde mit besonderer Bevorzugung einer Dimension (in Ziehrichtung) übergeführt. Nach den Darlegungen von Wo. Ostwald (3) ist dieses Geschehen als Difformationsgenese zu bezeichnen. Ein kleines ebenes oder gekrümmtes Stück der Glasmassenoberfläche wird in translatorische Bewegung versetzt. Größe, Gestalt und Bewegungsgeschwindigkeit dieser stereometrischen Keimscheibe bestimmen den Querschnitt des Glasfadens, sein Aussehen (4). Bei der praktischen Herstellung tritt an Stelle der Keimscheibe eine Keimglasmasse. Erfolgt die Fadenbildung derart, daß in schmelzflüssiges Glas ein Stab eingetaucht und dann herausgezogen wird, so liegt bibasales Wachstum vor, weil die vom Faden zum Wachstum benötigte Substanz sowohl von der Schmelze als auch von der Keimglasmasse zugeführt wird. Bei Herstellung der Glasseide nach dem Düsen-Ziehverfahren (5) wird mit einem Metallhäkchen aus der aus der Düse austretenden Glasschmelze eine Keimmasse herausgeholt und nach unten abgezogen. Der so gewonnene Faden entstand durch bibasales Wachstum; ist er jedoch in Fortführung des Verfahrens an der Umlauftrommel befestigt, so wächst er nur noch basal. Das gleiche gilt auch für das sogenannte Muffel-Düsenziehverfahren (Thüringer Verfahren) (6) und das Stab-Ziehverfahren (5). Beim Düsen-Zieh- (5) und Schleuderverfahren (5) handelt es sich wieder um bibasales Wachstum, denn beim ersteren wird durch den Blasstrom aus der aus der Düse austretenden Glasmasse eine — vermutlich als Tropfen ausgebildete — Keimglasmasse herausgerissen, beim letzteren werden infolge der Fliehkraft ebenfalls Tröpfchen der Glasmasse fortgeschleudert, die hinter sich einen Glasfaden herziehen. Die geblasenen Glasfasern (7) weisen gelegentlich an einem Ende ein kleines Tröpfchen auf, den Rest der Keimglasmasse; das gleiche zeigen in viel größerem Umfange die durch Schleudern erzeugten Fasern.

Nach dem Vorgehen von Wo. Ostwald (3) soll das der Glasfadenherstellung dienende bildsame Glas Nährglas genannt werden; der materialliefernde Vorgang ist thermischer Natur: Erweichen und Schmelzen (bei organischen Gläsern gibt es natürlich entsprechende Abweichungen). Die Mobilisierung des Nährglases für die Difformationsgenese wird durch Erhitzen erreicht (Erteilung einer bestimmten Viskosität). Denkbar ist, daß geschmolzenem Nährglas durch Druck zusätzlich höhere Beweglichkeit aufgezwungen wird. Energieliefernder Vorgang bei der Glasfadengenese ist der am bildsamen Nährglas von außen ansetzende Zug, sei er durch Trommelumlauf, durch Zentrifugalkraft oder durch Gas- bzw. Dampfströme hoher Geschwindigkeit ausgeübt. Im ersteren Fall entstehen endlose Fäden (Glasseide), im zweiten und dritten Glasfasern (auch SiO_2-Glas-, Schlacken- und Gesteinsfäden bzw. -fasern). Daraus erhellt, daß bei der Glasfadengenese der Wachstumsvektor akzidentell ist. Der Ernährungsvektor ist zentripetal zur Keimglasmasse und im allgemeinen wohl ebenfalls akzidentell. Nach Erschöpfung des von außen gelieferten Nährglases erscheint unter sehr günstigen thermischen Bedingungen ein autonomer Ernährungsvektor beschränkt möglich (Heranziehung des noch bildsamen Fadeninneren zum Fadenwachstum: Streckung).

Die Keimglasmasse ist gewissermaßen nur primär bei der Erzeugung endloser Glasfäden vorhanden, im Verlauf ihrer Entstehung übernimmt diese Funktion der schon völlig erstarrte, älteste Teil des Glasfadens selbst. Bei endlichen Glasfäden hingegen ist stets gegebenenfalls zum Teil difformierte Keimglasmasse vorhanden. Selbstverständlich bleibt unter Voraussetzung konstanter Ziehgeschwindigkeit und Viskosität des Nährglases der Querschnitt jener Fäden weitgehend unverändert, während bei diesen Dickenschwankungen häufiger sind.

Der formative Mechanismus wurde schon wiederholt angedeutet. Für endlose Glasfäden ist er im wesentlichen eine Düse mit zugehöriger Zieheinrichtung. Bis zu einem gewissen Grade hingegen kommen bei der Glasfaserherstellung sowohl formativer Mechanismus, als auch formativer Physikochemismus in Betracht. Beim Düsen-Blasverfahren gibt es eine Düse zur Glasfädenbildung, die durch Zuführung hochgespannten Dampfes zum formativen Mechanismus ergänzt wird. Der Dampf reißt von den Primärfäden an sich schon difformierte Keimglasmassen ab, wodurch eine Verselbständigung der Fadenbildung eintritt, die sehr deutlich bei der außerordentlich originellen SiO_2-Glasfädenherstellung

wird: die Erweichungs- und Schmelzvorgänge im entstehenden Faden betonen hierbei den formativen Physikochemismus. Am deutlichsten ist dieser beim Schleuderverfahren, bei dem sich die abgeschleuderte Keimglasmasse großenteils als Nährglas verhält, in dem sich in kurzer Zeitspanne Erweichungs- und Schmelzvorgänge abspielen.

II. Grundversuche zur Glasfädengenese. Der Glasfaden wird zwar nach recht allgemeinen und einfachen Gesetzmäßigkeiten gebildet. Die Berücksichtigung der Viskosität des Glases und der Temperaturverläufe zeigen jedoch schon, wie entscheidend die den Faden aufbauende Materie sein muß. Die Wechselwirkung zwischen Materie Glas und Vorgang Difformation werden noch klarer, wenn alle Möglichkeiten einer Glasfadenerzeugung erörtert werden.

Geläufig ist der Fadenziehversuch, der darin besteht, daß ein Glasstab oder -rohr (grundsätzlich gibt es Massivglas- und Glashohlfäden, während gekammerte Fäden angenähert jene sind, die sogenannte „Spinnzufälligkeiten" nach P.-A. Koch (8) aufweisen) in der Mitte zum Erweichen erhitzt und an den starren Enden auseinandergezogen wird. Oder in eine im Tiegel befindliche Glasschmelze wird ein Stab eingetaucht und herausgezogen. In beiden Fällen entstehen — durch Difformation — fibrillar-difforme Systeme (9): Glasfäden verschiedener Dicke. Nach der Wo. Ostwaldschen Systematik ist hierbei zwischen grob- ($> 500\ m\mu = 0{,}5\ \mu$) und kolloiddifformem System ($< 500\ m\mu = 0{,}5\ \mu$) zu unterscheiden. Die bisher technisch hergestellten Glasfäden sind mit $1{,}5\ \mu$, durchschnittlich aber 5 bis $10\ \mu$ und mehr, grobdifform. Es werden von nahe der $0{,}5\ \mu$-Grenze gelegenen Glasfäden besondere Eigenschaften zu erwarten sein, was später begründet wird.

Außer der Difformationsgenese der Glasfäden ist noch eine andere Genese denkbar und durchführbar, wenn sie auch kaum jemals versucht werden dürfte. Sie verlangt eine geeignete Form, die im wesentlichen aus einer Rille von einigen μ Tiefe und Breite bestehen soll. Sie wird mit flüssigem oder bildsamem Glase ausgefüllt, der Überschuß durch Abstreichen entfernt. Nach Abkühlen wird das Ergebnis ein Glasfaden sein. Man kann diese Herstellung mittels einer zweiteiligen Form variieren: der Glasfaden wird gepreßt. So gewonnene Glasfäden seien Glasfadenformling und Glasfadenpreßling genannt.

In die Formrille könnte man ein Glaspulverdispersoid streuen, dessen durchschnittliche Teilchengröße natürlich nicht größer sein dürfte als die Rillenbreite und -tiefe. Temperaturerhöhung ergäbe zunächst ein Fritten- und dann ein Sinterdispersoid (10) in Fadenform, und erst bei weiterer Temperatursteigerung würden darüber hinaus die Glasteilchen durch- und zusammenschmelzen. Das Ergebnis wäre ein Glasfadenformling. Der Unterschied zwischen diesem und den Fritten- und Sinterdispersoidglasfäden ist darin zu erblicken, daß die letzteren ein kohärentes Dispersoid (10) darstellen, dessen Steife um so weniger merkbar sein dürfte, je geringer der mittlere Durchmesser der Einzelteilchen dieses Fadengebildes wäre, während der durch völliges Schmelzen der Teilchen entstandene Glasfaden dem Aussehen nach dem Glasfadenpreßling oder -formling gleichen würde.

Um Glasfäden herzustellen, könnte man auch so vorgehen, daß ein an den Enden flußsäurefest geschützter Glasstab der Flußsäurewirkung ausgesetzt werden würde. Die Lösungsbedingungen müßten so gewählt werden, daß der periphere Abbau der Glassubstanz gleichmäßig erfolgt. Im Ergebnis wäre solche Genese ähnlich jener, bei der ein Faden aus einem Glasfilm oder Glaszylinder oder -block durch mechanische Bearbeitung gewonnen werden würde. Eine praktische Verwirklichung dieser Verfahren kommt natürlich nicht in Frage.

Obwohl im Fall der Glasfädenformlinge und -preßlinge eine bestimmte Nährglasmenge bevorzugt in einer Raumrichtung ausgebildet wird, kann von einer Difformationsgenese nicht gesprochen werden. Es fehlt das Merkmal der Difformation, die Wirkung einer gerichteten Kraft zur Bildung des Fadens. Eine Form wird lediglich gleichmäßig und fast gleichzeitig mit Nährglas ausgefüllt wie ein Gefäß. Deshalb soll diese Glasfadenbildung spontane Genese genannt werden. Die Fritten- und Sinterdispersoid-Glasfäden entstehen gleichfalls auf diese Weise. Gewiß läßt sich die zum Fritten und Sintern führende Erhitzung in Formrillenrichtung leiten, so daß der kohärente Dispersoidfaden inkrementweise entsteht; dies ist aber keine genügende Voraussetzung für die Anerkennung dieses Verfahrens als Difformationsgenese. Eine entfernte Ähnlichkeit mit der Kondensationsgenese mag vorhanden sein. Die gedachte und im Rahmen bestimmter Untersuchungen (man denke an das Abätzen von Glasfäden zur Festigkeitssteigerung) durchführbare Genese von Glasfäden durch periphere Volumverkleinerung kennzeichnet sich einwandfrei als Dissolutionsgenese (3). Das Zerschneiden eines Glasfilms oder Herausarbeiten aus einem Glasblock entspricht der Dispersionsgenese.

III. Vergleich der Glasfädengenesen. Die verwirklichbaren bzw. nur denkbaren Glasfädengebilde unterscheiden sich zum Teil schon

durch ihr Aussehen. Der Unterschied ist nur gering zwischen den durch Difformation und als Formling bzw. Preßling entstandenen Fäden, er ist besonders groß bei Fritten- und Sinterdispersoidglasfäden gegenüber jenen oder den dissolutions- oder dispersions-genetisch gewonnenen. Sicherlich handelt es sich in sämtlichen Fällen um die gleiche Substanz, einen Stoff im glasigen Zustand, nach Wo. Ostwald (9) also um eine Aggregationsmetastase fest ⇆ flüssig, die einer Oberflächenentwicklung unterzogen wird. Die Glasfäden gleichen einander dem prinzipiellen Aussehen nach, dennoch sind aber trotz Wahrung von Zustand und Stoff die Gebilde verschieden, da die ihrer Genese zugrundeliegenden Vorgänge verschieden sind.

Auf diese Weise erhellt der Begriff der äußeren Gestalt und die Erkenntnis von der Verschiedenheit der Gestaltungsvorgänge sowie eine tiefe Wechselwirkung zwischen diesen und dem einem Gestaltswandel unterworfenen Stoff. Die Existenz einer äußeren verlangt zwangsläufig die Existenz einer inneren Gestalt. Die erstere könnte mit feinerem Sprachgefühl im Deutschen besser Form heißen. Einem Stoff lassen sich bis zu einem gewissen Grade beliebige Formen erteilen. Die innere Gestalt (im folgenden nur Gestalt genannt) ist hingegen etwas Gegebenes; sie ist substanzgebunden (11), dem Stoff eigentümlich. Formwandel, Formung haben für einen gegebenen Stoff weitgesteckte Grenzen. Gestaltswandel, Gestaltung jedoch sind nur beschränkt möglich. Gestaltswandel bedingt nicht Formwandel; dieser kann aber Gestaltswandel zur Folge haben. Die Glasfädengenese nach dem Prinzip der Difformation stellt den verhältnismäßig seltenen Fall einer Verknüpfung von Gestalts- und Formwandel dar.

IV. Gestaltswandelvorgänge. Das Wesen eines Gestaltswandels, eines Ergebnisses des Einflusses verschiedener Vorgänge auf die Gestalt eines Stoffes, läßt sich nur erkennen, wenn Klarheit über die einzelnen Gestaltungsvorgänge herrscht. Nachstehend soll daher eine systematische Übersicht der möglichen Gestaltungsvorgänge (vgl. Tabelle I) gegeben werden. Sie können einen Stoff in seiner Gesamtheit erfassen oder sich nur auf Teile (Oberfläche und Schichten) erstrecken. Vor allem bei starren Stoffen werden sie sich recht häufig auf Oberflächengebiete beschränken. Deshalb wollen wir zwischen integralem (i) und partiellem (p) Gestaltswandel unterscheiden, die durch geeignete Verfahrensführung ineinander übergehen können. Ferner wollen wir jetzt schon festhalten (doch später begründen), daß das Endergebnis eines jeden Gestaltswandels keine dem ursprünglichen Zustand und Stoff fremde Substanz sein soll.

Tabelle I. Zusammenfassung der für Stoffe im glasigen Zustand in Betracht kommenden Gestaltungsvorgänge (12).

Gestaltungsvorgang	Abkürzung	Art: i oder p	Mögliche Kombination mit
Erhitzen, Abkühlen (Abschrecken)	(a)	i. gelegentlich p	(b) willkürlich (g) willkürlich
Drücken (Pressen), Abscheren	(b)	i und p	(a) willkürlich (b) willkürlich (d) willkürlich und zwangsläufig
Reiben, Feilen, Schleifen, Polieren	(c)	p	(a) zwangsläufig (b) zwangsläufig (d) teilweise
Zerkleinern, Zertrümmern, Zerreißen, Mahlen, Zerschneiden, Zersägen, Zerreiben	(d)	i und p	(a) zwangsläufig (b) zwangsläufig (c) teilweise
Verfestigen: Fritten und Sintern	(e)	i und p	(a) zwangsläufig (b) willkürlich (teilweise)
Physikalisch-chemische Reaktionen: Strahlungsreaktionen, Elektrolyse, Ionenwanderung	(f)	i und p	(a) willkürlich, zwangsläufig
Ziehen (Recken, Strecken, Biegen)	(g)	i, selten p	(a) zwangsläufig (b) teilweise

Nunmehr sind weitere Unterscheidungen der Glasfädengenesen möglich: Der Difformationsgenese liegen (a)- und (g)-Vorgänge zugrunde. Der spontanen Genese vorbereitend (a)-, abschließend (b)- bzw. vorbereitend (d)- und abschließend (e)- und (a)-Vorgänge. Der Dissolutionsgenese entspricht nur Formwandel, während die Dispersionsgenese (d)-Vorgänge umfaßt, die begleitet werden von (a)-, (b)- und (c)-Vorgängen.

V. Einige glaskundliche und glastechnologische Beispiele für Wirkung und Anwendung von Gestaltsvorgängen. Das hier im Vorder-

grund stehende Beispiel der Glasfadenbildung wurde schon gekennzeichnet. Der morphologischen Betrachtungsweise gemäß handelt es sich bei der Herstellung geblähten Glases (10) vorbereitend um (d)-, dann um (e)- als integrale Vorgänge; das starre kohärente Glaspulverdispersoid kommt durch vorbereitende partielle (e)- und abschließende partielle (a)-Vorgänge zustande.

Beim Schleifen und Polieren des Glases finden sowohl partielle (c)- als auch (b)- und (a)-Vorgänge statt, die miteinander zwangsläufig verbunden sind.

Die bei manchen Brillengläsern störende strahlenbewirkte Verfärbung ist die Folge eines integralen (f)-Vorganges. Die bei Ausübung eines Druckes im Glase auftretende negative Doppelbrechung entspricht einem partiellen (b)-Vorgang.

Das Eisblumenglas (13) ist das Ergebnis vorbereitender, partieller (d)- und ebensolcher abschließender Vorgänge.

VI. Der Typus von Stoffen im glasigen Zustand. Von Gestaltswandel kann grundsätzlich nur im Hinblick auf eine ursprüngliche Gestalt gesprochen werden. Besitzt man erst von dieser eine Vorstellung, dann läßt sich das Ausmaß der Wirkung der Gestaltungsvorgänge erkennen. Aus den Abschnitten III, IV und V geht bereits hervor, daß unter Wandel der Gestalt keineswegs die Umsetzung eines Stoffes in einen neuen von daher völlig neuer Gestalt verstanden werden darf. Vielmehr findet Gestaltswandel nach unserer Auffassung stets unter Wahrung und in den Grenzen der stofflichen Gegebenheit statt.

Zur Festlegung des Zustandstypus maßgebend sind vornehmlich die klassischen Studien G. Tammanns (14), wonach die meisten Substanzen (Elemente, anorganische und organische Verbindungen) sich in den glasigen Zustand überführen lassen, gegebenenfalls durch Anwendung technischer Kunstgriffe [Zerstäubung von Schmelzen (15); Kondensation stark verdünnter Dämpfe auf tiefst abgekühlten festen Körpern (16)]. Maßgebend seien ferner die Überlegungen von A. Smekal (17), den sie zur Annahme gemischter Bindungen als Voraussetzung der Bildung eines glasigen Zustandes zwingen (Smekalsche Bedingung). Danach sind neben anorganischen und organischen auch organisch-anorganische Mischgläser möglich. Ein bekanntes Beispiel für diese ist das Antimontrijodid-Arsentrijodid-Piperin-Mischglas, das als Einbettungsmittel bei Bestimmung hoher Brechzahlen gebraucht wird (18). „Der Glaszustand ist hier in allgemeinster Weise zu verstehen" (1), eine Selbstverständlichkeit, von der die morphologische Betrachtungsweise ausgeht.

Die Gläser haben verschiedene chemische Zusammensetzung und daher auch, der sie aufbauenden Substanz gemäß, verschiedene stoffgebundene Gestalt. All diese Gestalten lassen sich, analog dem Wolfschen Beispiel: Ellipse, Parabel usw. sind Kegelschnitte (2), auf ein Urbild zurückführen, auf den Zustandstypus Glas. Ein ihm angehörender Stoff kann, was unschwer denkbar ist, ohne ihn zu verlassen, Abwandlungen erfahren, die nicht mit seiner Um- und seiner Neugestaltung verbunden sind. Eine Substanz vermag sonach im glasigen Zustand (Wahrung des Zustandstypus) eine Folge unterschiedlicher, doch nächstverwandter Gestalten (Wahrung des Stofftypus) zu zeigen. Mit anderen Worten: gestuften Gestaltswandel als Ziel der Gestaltungsvorgänge.

Nach der Gestaltslehre können in einem Stoff mehrere Gestalten koexistieren. Dem Zustandstypus lassen sich alle Gläser zuordnen; dem Stofftypus nur ein Glas mit einer Folge möglicher Gestalten.

VII. Die Gestaltseinheit von Stoffen im glasigen Zustand. Die widerspruchslose Denkbarkeit eines Gestaltswandels im Rahmen des Zustands- und Stofftypus erlaubt weitere Annahmen. Hergestellt werden etwa zwei Gläser, die stofftypisch einander gleich sind und sich nur durch die ihnen entsprechenden Gestaltswandelstufen unterscheiden: A_1 und A_2. Es ist weiterhin vorstellbar, daß die beiden unter so geeigneten Bedingungen miteinander vermischt werden, daß sie nicht — infolge eines Gestaltswandels — ganz oder teilweise ineinander übergehen. Die Vermischung soll ein „homogenisiertes" Mischglas A ergeben. Natürlich muß A alle Eigenschaften von A_1 und A_2, aber im Verhältnis ihrer mengenmäßigen Mischung, aufweisen. Eine homogene Mischung der Komponenten erscheint offenbar nur möglich, wenn man sich diese aus einander entsprechenden Einheiten aufgebaut denkt, die Träger des Zustands- und Stofftypus sind und jeweils die beiden Gestaltswandelstufen darstellen. Wir wollen sie Gestaltseinheiten (GE) nennen. Das A_1-Glas besteht also aus xGE_{A_1}, das A_2-Glas aus yGE_{A_2}, das Mischglas A aus einem Verband $xGE_{A_1} + yGE_{A_2}$. Dominieren werden die Eigenschaften der mengenmäßig überwiegenden Komponente.

Durch Abkühlen [(a)-Vorgang] schmelzflüssigen Glases werden nach unserer Auffassung zunächst zahlreiche, fortgesetztem Gestaltswandel unterliegende Gestaltseinheiten, die in verschiedenen Stufen „fixiert" werden. Gebildet werden beispielsweise: uGE_{A_1}, vGE_{A_2}, wGE_{A_3} ..... zGE_{A_n}. Von der Verknüpfung der zahlreichen und mannigfachen Gestaltseinheiten abgesehen wird jedes Mischglas A aus den Gläsern $A_1, A_2 \ldots\ldots A_n$ aufgebaut sein. Die der gleichen Gestaltswandelstufe entstammenden Gestaltseinheiten ergäben, aus dem Mischglasverband irgendwie herausgelöst, scharf definierte, verschiedene

Gläser. Jedes von ihnen wollen wir als ideales Glas, jedes Mischglas idealer Gläser als reales Glas bezeichnen. Wir vertreten die Anschauung, daß jedes beliebige, reale Glas ein Mischglas ist. Die ständig auf es einwirkenden Gestaltungsvorgänge unterwerfen es einem ständigen Gestaltswandel unterschiedlicher Stufenhöhe. Das bedingt, daß nicht nur jedes reale Glas etwas Individuelles darstellt, sondern daß es auch diese Individualität zu ändern vermag. Der Zusammensetzung und dem Verhalten nach ist das reale Glas vielgestaltig.

Nach der Gestaltslehre muß als Molekül eine Raumanordnung der kleinstmöglichen Zahl von elementaren Atomen angesehen werden, „welche bei der vorgegebenen Zusammensetzung aus den Atomen der beteiligten elementaren Stoffe sämtliche Symmetrieeigenschaften des Makrokristalls enthalten, so daß aus ihrer periodischen Aneinanderreihung das Makromolekül ... hervorgebracht wird" (19). Das Molekül ist aber zugleich „die kleinste, den Charakter einer bestimmten ... Verbindung ... noch tragenden Gestaltseinheit" (20). In Fortentwicklung unserer Vorstellung und in sinngemäßer Abänderung der bezüglich der kristallisierten Silikate als hochmolekulare Körper gemachten Aussage (19), ist die Gestaltseinheit der Gläser diejenige Raumanordnung der kleinstmöglichen Zahl von elementaren Atomen (Ionen), die bei vorgegebener Zusammensetzung aus den Atomen (Ionen) der beteiligten elementaren Stoffe sämtliche zustands- und stofftypischen Eigenschaften und Eigentümlichkeiten trägt und Gestaltswandelfähigkeit besitzt. Die Gestaltseinheit ist bei glasigen Stoffen in gewisser Hinsicht dem Molekül übergeordnet. Nach morphologischer Betrachtungsweise sind die Gläser hochmolekular.

Einbeziehung experimentell gesicherter, allgemeiner Anschauungen und Folgerungen daraus in unser Bild führt zu einer in Tabelle II versuchten allgemeinen Kennzeichnung der Gläser.

Tabelle II. Allgemeine Kennzeichnung der Gläser nach Typus und Eigenschaften.

Zustandstypus Glas (glasiger Zustand):	Gekennzeichnet durch:
Kann umfassen: Elemente	
Verbindungen	
anorganische,	Beweglichkeit
organische,	Unordnungsgrad
anorganische und organische	Gemischte Bindungen
Stofftypus (Stoff im glasigen Zustand):	
Darf umfassen: jeweils nur einen Stoff	zustandstypische (allgemeine) Eigenschaften
oder nur ein Stoffgemisch	Zusammensetzbarkeit aus Gestaltseinheiten (GE)
	Gestaltswandelfähigkeit
	Mannigfaltigkeit

VIII. Eigenschaften der Gestaltseinheiten und ihr Verband. Zur Kennzeichnung des glasigen Zustandes nehmen wir mit G. F. Hüttig (21) die durch den Beweglichkeitsgrad definierte Beweglichkeit λ der Teilchen sowie den Unordnungsgrad U. Jedem idealen Glas wird ein bestimmtes λ und ein bestimmtes U charakteristisch sein. Im Hüttig-Diagramm (vgl. Fig. 1) wird jedem Glas A_1, $A_2 \ldots A_n$ je ein Punkt (1, 2, 3, ...n) mit den Koordinaten λ_1, U_1; λ_2, U_2; ... λ_n, U_n entsprechen, dem realen Glase die so erhaltene Punktmenge. Jeder Punkt stellt die Vielzahl der übereinstimmenden Gestaltseinheiten der idealen Gläser dar. Die Gestaltseinheiten können gleiche U- und verschiedene λ-Werte oder verschiedene U- und gleiche λ-Werte besitzen. Jeder Gestaltswandel muß sich in diesem Bilde offenbaren, wenn man die einzelnen Punkte gewichtet betrachtet (im realen Glase sind verschiedene Massen idealer Gläser gemischt) und den Schwerpunkt R der Punktmenge bestimmt. Jeder Gestaltswandel wird eine Verlagerung von R zur Folge haben, sei es, daß eine beschränkte Anzahl von GE_{A_1} in GE_{A_n} übergeht, sei es, daß es beispielsweise alle tun

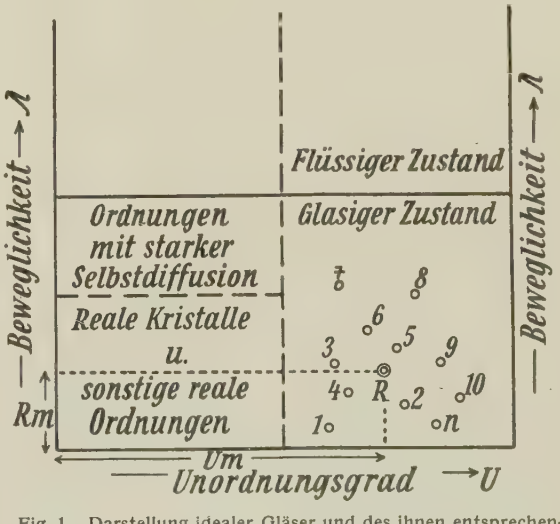


Fig. 1. Darstellung idealer Gläser und des ihnen entsprechenden realen Glases im Hüttigschen Diagramm der Aggregatzustände (vergleiche Text).

oder sämtliche Gestaltseinheiten außer den GE_{A_x} zu diesen werden. Die Koordinaten von R geben Beweglichkeit und Unordnungsgrad für das reale Glas an. Im Verlauf eines Gestaltswandels sind dem realen Glas verschiedene λ_m und U_m zuzuschreiben, im letzterwähnten Fall werden sie identisch mit den Koordinaten des Glas A_x (Punkt x der graphischen Darstellung).

Aus Fig. 1 wird ersichtlich, daß unter den hier getroffenen Voraussetzungen reale Gläser denkbar sind, die Gestaltseinheiten enthalten, die „vollkommen starr und vollkommen ungeordnet "(21) sind, desgleichen Gestaltseinheiten, die dem Gebiet der „realen Kristalle und sonstigen realen Ordnungen" (21) angehören (es ist aber nicht beabsichtigt, eine Erweiterung unserer Anschauungen auf dieses Gebiet vorzunehmen). Maßgebend für die Beurteilung eines realen Glases kann nur die Schwerpunktslage sein. Befindet sich R der Punktmenge im Gebiet der realen Kristalle, so ist das Glas entglast; befindet sich R im Gebiet des flüssigen Zustandes, so ist das Glas geschmolzen.

Zu einem Bild der Gestaltseinheit selbst und zu einer Vorstellung von der Verknüpfung der zahlreichen und mannigfaltigen Gestaltseinheiten gelangen wir durch Übernahme der Zachariasen-Warrenschen Vorstellung eines zustands-typischen, experimentell wahrscheinlich gemachten räumlichen Netzwerks. Unserer Auffassung nach sollen die Gestaltseinheiten aus solchen Netzwerken aufgebaut sein (22).

Für die Gestaltseinheiten gälte im übrigen folgendes:

1. Sie besitzen ein Zachariasen-Warrensches Netzwerk von unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung.

2. Das Netzwerk weist verschiedenen Vernetzungsgrad auf.

3. Jede Gestaltseinheit hat eine Anzahl von Verknüpfungsstellen. Im einfachen Fall eines SiO_2-Glases können diese an Si- und O-Ionen verwirklicht werden.

4. Die Verknüpfung der Gestaltseinheiten untereinander erfolgt wie innerhalb ihrer Netzwerke, nämlich so, daß sich jeweils ein Si-Ion zwischen zwei O-Ionen befindet.

5. Die Verknüpfung der Gestaltseinheiten ist untereinander je nach der Zahl ihrer Verknüpfungsstellen verschieden stark.

6. Art und Zahl der Verknüpfungsstellen setzt keine bestimmte räumliche Ausdehnung, Vernetzung, Beweglichkeit und keinen bestimmten Unordnungsgrad innerhalb der Gestaltseinheiten voraus.

7. Die Gestaltseinheiten stimmen überein (sind einander gleichwertig), wenn sie gleiche räumliche Ausdehnung, gleiche Vernetzung, gleiche Beweglichkeit, gleichen Unordnungsgrad haben, ohne Rücksicht auf Zahl und Art der Verknüpfungsstellen.

8. Gestaltswandel ist ohne Änderung der Zahl und Art der Verknüpfungsstellen möglich.

9. Außer den an den Verknüpfungsstellen wirksamen Bindekräften sind zwischen den Gestaltseinheiten noch andere (Rest-?)Kräfte („Wirksphären") angenommen.

Was das Netzwerk der Gestaltseinheiten betrifft, so ist daran zu denken, daß z. B. eine $[SiO_4]^{4-}$-Gruppe sowohl in einer plan-, als auch in zwei raumsymmetrischen Anordnungen ausgebildet sein kann. Röntgenographische Untersuchungen ergaben allerdings, daß die Tetraederanordnung die bevorzugte zu sein scheint. Gemäß 4., 5. und 6. verknüpfen sich die Gestaltseinheiten zum realen Glase. Selbstverständlich müssen wir annehmen, daß diese Verknüpfung gleichfalls dem Prinzip der („teilweise geordneten") Unordnung unterliegt. Sicher jedoch ist, daß gleichwertige Gestaltseinheiten immer wieder auftreten werden. Die Unordnung des Gestaltseinheitenverbandes wird notwendigerweise vom Gestaltswandel auch in Mitleidenschaft gezogen. Wäre die Verknüpfung der Gestaltseinheiten so beschaffen, daß deren Raumnetzwerk sich kontinuierlich erstrecken würde, könnte ein Gestaltswandel nur in beschränktem Umfang und nur integral verlaufen. Es bestünde ein Widerspruch zur Wirklichkeit, die ja partiellen Gestaltswandel kennt. Dieser Widerspruch wird aber sofort aufgehoben durch die Annahme, daß die Gestaltseinheiten miteinander so verknüpft sind (vgl. Punkt 7), daß zwischen ihnen freie Räume verschiedener Ausdehnung entstehen, in denen die Gestaltseinheitenwirkspähre zur Geltung kommt. Der Gestaltseinheitenverband realer und idealer Gläser ist durch ein Hohlraumsystem ausgezeichnet (vgl. das Schema in Fig. 2). Stoffe im glasigen Zustand sind unserer Ansicht nach inhomogen.

Mit einiger Annäherung lassen sich die Raumnetzwerke schematisch sphärisch „einhüllen";

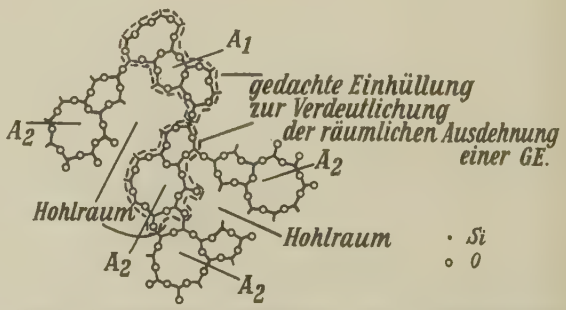


Fig. 2. Schematische Darstellung eines Gestaltseinheitenverbandes (nur angenähert, da nicht räumlich gezeichnet) aus fünf Gestaltseinheiten (hiervon sind vier gleichwertig).

die bloß zur Erleichterung der Vorstellung gedachten Gebilde schwanken zwischen Kugel und Ellipsoid als Extreme und zeigen meistens („amöboide") Ausstülpungen. Je nachdem, ob eine Verknüpfung an einer oder mehreren Stellen stattfindet (woraus sich Schwäche und Stufung der Stärke der Verknüpfungen ergibt), berühren sich die Umhüllungsgebilde an Punkten, Linien oder Flächen, wodurch aber nur die zeichnerische Darstellung unterstützt werden soll.

Die Größe der Gestaltseinheiten dürfte vielleicht an der Grenze der Dimensionsbereiche hoch- und kolloiddisperser Systeme liegen.

IX. Die Hohlräume in Stoffen im glasigen Zustand. Die Existenz eines Hohlraumsystems in Gläsern, die wir vorhin abgeleitet haben, ist allein schon durch die Annahme des Raumnetzwerks für die Gestaltseinheiten nahegelegt. Bekanntlich werden die Hohlräume des $[SiO_4]$-Gerüstes als Sitz der Alkali-Ionen angesehen (23). Zweifellos handelt es sich bei diesen um die von E. Manegold als Krafträume mit Gerüststruktur bezeichneten Hohlraumsysteme (24). Sie sind im Zuge eines Gestaltswandels veränderlich. Das Hohlraumsystem, das den Gestaltseinheiten eigen ist, wird unseres Erachtens ergänzt durch ein Hohlraumsystem, das sich zwischen ihnen befindet, durch deren Verknüpfung entsteht und damit dem Gestaltseinheitenverband eigentümlich ist. Seine Abmessungen dürften hoch- bis kolloiddisperser Größenordnung entsprechen. Die zusammenhängenden Krafträume von Gerüststruktur sind durch einen bestimmten wandelbaren Unordnungsgrad ausgezeichnet. Unter gewissen, vom Gestaltswandel diktierten Bedingungen kann dieses ganz oder teilweise in einen submikroskopischen Kapillarraum übergehen. In diesem System nun sind Kräfte wirksam, die den Gestaltseinheiten zuzuschreiben sind (vgl. VIII, 9). Bei Aufweitung werden sie ergänzt oder abgelöst durch Kapillarkräfte.

Die Glasoberfläche ist nach diesen Vorstellungen versehen mit einer Vielzahl von Öffnungsstellen, Poren submikroskopischer Größenordnung, die sich im Verlauf eines Gestaltswandels verkleinern oder vergrößern können. Vermutlich sind die Poren auch Orte besonderer Wirksamkeit.

X. Beschreibung des Gestaltswandelverlaufes an glasigen Stoffen im Zusammenhang mit Erfahrungstatsachen sowie Versuche zu ihrer gestaltshypothetischen Deutung. Eine erschöpfende morphologische Analyse und Deutung auch nur allerwichtigster Erfahrungstatsachen würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Sie bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten. Jedoch dürften die nachstehend in diesem Sinne besprochenen Beispiele genügen, die Zwanglosigkeit darzutun, mit der unsere Anschauung eine Reihe von Erscheinungen unserer Meinung nach zu deuten vermag, und den Wert erkennen lassen, den manche experimentelle Ergebnisse für die Vertiefung unserer Betrachtungsweise besitzen.

Im Verlauf eines Gestaltswandels (durch Erhitzen) werden offenbar zunächst die schwächsten Verknüpfungsstellen „gelockert" und endlich gelöst. Die Gestaltseinheiten erhalten zunehmende Selbständigkeit, der Gestaltseinheitenverband erhält ein lockeres Gefüge, wobei sich zugleich das Hohlraumsystem (vgl. IX.) aufweitet, die darin als wirksam angenommenen Kräfte erst in dem Maße, als die Gestaltseinheiten selbst vom Gestaltswandel ergriffen wurden, schwächer werden. Alle Stufen des Gestaltswandels sind fixierbar (Abschrecken).

Die nach unserer kleinen Systematik (a)-Vorgänge genannten Gestaltungsvorgänge sind die wichtigsten; sie umfassen die Bereiche des Erweichens, Verflüssigens und Erstarrens. Nach G. F. Hüttig (25) sind sie klassische Zustandsänderungen A starr → A flüssig bzw. A flüssig → A starr. Diese Einreihung erscheint hier um so berechtigter, als in der Tat, wie es die Gestaltshypothese auch erfordert, der Gestaltswandel über eine Fülle von Zwischenzuständen verläuft.

1a. A starr → A flüssig. Kennzeichnend für Gläser ist, daß sie bei Temperatursteigerung ein Gebiet durchschreiten, in dem der betreffende Stoff bildsam ist, und erst dann jenes Gebiet erreichen, in dem der Stoff flüssig ist. Besonders eigentümlich erscheint das hierbei offenbarte „Nach-und-nach"-Prinzip, nach dem sich die einzelnen Gebietsteile verwirklichen. Geeignete Erhitzung hat zunächst zur Folge, daß die schwächsten Verknüpfungen zwischen den Gestaltseinheiten sich lockern und dann lösen, wodurch eine erste Auflockerung erzielt wird. Mit weiterer Temperatursteigerung nimmt sie in dem Sinne zu, daß nunmehr auch die stärkeren Verknüpfungen aufgehen und der Gestaltseinheitenverband allmählich den höchsten Grad von Bildsamkeit (Verselbständigung) erreicht. Neben bereits gelösten Verknüpfungen der einen Gestaltswandelstufe bestehen immer noch ungelöste oder nur gelockerte Verknüpfungen, die erst in der nächsten gelockert bzw. gelöst werden. Im Laufe der Zeit lösen sich auch bei konstanter Temperatur schließlich alle Verknüpfungen (Zeitfaktor!), was sich aus später zu erwähnenden Erfahrungen folgern läßt. Die räumliche, amöboide Ausdehnung der Gestaltseinheiten wirkt sich nach Art einer „sterischen Hinderung" aus und verursacht einen (inneren) Widerstand, der sich

einem zwanglosen Aneinandervorbei-Gleiten entgegenstellt. Dieser Widerstand wird erhöht durch einen Gestaltswandel, den die Gestaltseinheiten im Stadium ihrer Verselbständigung erfahren. Zu Beginn eines Erhitzens werden vornehmlich die an der Oberfläche liegenden Gestaltseinheiten aus ihrer Verknüpfung gelöst, weil sie wegen ihres Angrenzens an den freien Raum die durchschnittlich geringste Zahl von Verknüpfungsstellen aufweisen. So werden also die Oberflächen-Gestaltseinheiten rascher selbständig, sie unterliegen dem Gestaltswandel früher als die Gestaltseinheiten im Innern des Glases. Diese Erscheinung behält lange ihren zeitlichen Vorsprung gegenüber dem restlichen Gestaltseinheitenverband bei. Sie deutet das für das Fritten und Sintern wichtige Oberflächenschmelzen mit vorangehender „Aktivierung". Auch das bekannte Kleben läßt sich vielleicht durch Freiwerden von Bindekräften an den Oberflächen-Gestaltseinheiten beim Erhitzen erklären. Je kleiner die Glasmasse ist, je größer also die Oberflächenentwicklung, desto verhältnismäßig mehr Gestaltseinheiten gibt es, die mit den inneren nur schwach verknüpft sind. Daher äußert sich bei Glaspulverdispersoiden am deutlichsten das Oberflächenschmelzen als Rundschmelzen und schließlich als Fritten und Sintern.

Fortgesetzte Temperatursteigerung erhöht den Gestaltswandel. Es findet eine Folge von Gestaltsänderungen statt, die schließlich das Netzwerk der Gestaltseinheiten selbst ergreifen. Die Beweglichkeit und der Unordnungsgrad nehmen zu (vgl. Fig. 1). Endlich ist ein Zustand des Flüssigseins erreicht, der als statistisch ungeordneter bezeichnet wird. All diese Vorgänge bedingen, daß die gleichwertigen Gestaltseinheiten bei gleicher Temperatur zwar gleichen Gestaltswandel in gleicher Zeit erfahren, das Gesamtgeschehen aber — im Hinblick auf den späteren Gestaltswandel anderer Gestaltseinheiten bei anderen Temperaturen — Zeit beansprucht. Aus der Vielzahl gleich- und ungleichwertiger Gestaltseinheiten ergibt sich für den Gestaltswandel ein Temperaturbereich. Da er verschieden rasch durchschritten werden kann, so führt der Gestaltswandel natürlich dann zu unterschiedlichen Ergebnissen, insbesondere wenn die verschiedenen Stufen fixiert werden. In diesem Temperaturbereich erkennen wir den eines ständigen und vielfältigen Gestaltswandels: das Transformationsintervall.

Die Verflüssigung ist Gestaltswandel im Sinne eines Zerreißens des räumlichen Netzwerkes der Gestaltseinheiten. Angesichts der in den Schmelzen verwirklichten Unordnung dürfte es unter Umständen möglich sein, daß in ihr auch mehr oder minder große Teile des Netzwerks als „Erinnerung" erhalten bleiben, die weitere Möglichkeiten zur Gestaltung der Gestaltseinheiten bieten. Gestaltshypothetisch ist es erlaubt und sogar notwendig anzunehmen, daß diese zahllosen, vielgestaltigen Netzwerkreste in bestimmtem Ausmaße stets gleichwertige oder doch sehr ähnliche Gestaltseinheiten liefern. Dieser Gedanke erscheint uns deshalb besonders interessant, weil dann die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß Gläser abhängig sein können vom Rohstoff. Unter gleichen — idealen — Bedingungen würde z. B. ein Glas, das aus einem kristallisierten Stoff S gewonnen wurde, ein Individuum mit anderer „Erinnerung" darstellen als ein aus einem anders kristallisierten, aber chemisch mit S identischen Stoff T erschmolzenes Glas. Sie würden beide infolge des Gestaltswandels ihre ungleichartige „Erinnerung" verlieren, je häufiger man sie einem Gestaltswandel (mehrmaliges Schmelzen) unterziehen würde, weil es im abschließenden Verflüssigungs- oder später im abschließenden Abkühlungsvorgang mit den sich stets ändernden Netzwerkresten zur Bildung stets unterschiedlicherer Gestaltseinheiten käme.

Das von G. F. Hüttig (26) erstmals nachgewiesene Erinnerungsvermögen der festen Materie am Beispiel des $Ba(OH)_2$ und BaO_2 ist gestaltshypothetisch bei Gläsern durchaus vertretbar. Hierher gehört als Beleg zweifellos die Jenckelsche Beobachtung, daß Goldchloridlösungen verschieden rasch von As_2O_3-Glas- bzw. As_2O_3-Kristall-Lösungen reduziert werden (27).

1b. A flüssig → A starr. Grundsätzlich sind diese Geschehnisse als Rücklauf der unter 1a) geschilderten aufzufassen. Die Temperaturerniedrigung führt schließlich zu einem Glas. Neben dem vermuteten „Erinnerungsfaktor" ist nunmehr besonders ausschlaggebend die Geschwindigkeit des sich vollziehenden Gestaltswandels.

Verständlich ist es, daß Gläser, je nachdem in welcher Stufe des Gestaltswandels sie fixiert wurden, d. h. von welcher Temperatur sie abschreckte, verschiedene Eigenschaften aufweisen. Eine Anzahl von Gestaltseinheiten kann fixiert werden, die wegen ihres niedrigen Unordnungsgrades geradezu „Kristallkeime" sind. Überhaupt ist es wegen der Vielzahl von Gestaltseinheiten erklärlich, daß — nach G. Tammann — die Bildung der Kristallisationszentren den Wahrscheinlichkeitsgesetzen folgt. Bemerkenswert in diesem Zusammenhange ist die morphologische Ansicht Tammanns (28), „daß beim Schmelzen nicht alle Moleküle sofort in denselben Zustand übergehen, sondern daß ein Teil derselben für die Keimbildung geeigneter

bleibt, oder daß der Übergang aus dem anisotropen Zustand in den isotropen eine merkliche Zeit beanspruchen kann". Die Tropfenmethode, die G. Tammann und A. Elbraechter (15) erfolgreich zur Erzielung des glasigen Zustandes benutzten, ist gestaltshypothetisch verständlich: die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit ein oder mehrerer weitgehend geordneter Gestaltseinheiten in einem erstarrten Schmelztropfen wird um so geringer sein, je feiner die Schmelze zerstäubt wird. Die Abschreckung vollzieht sich bei kleinen Tropfen so rasch, daß „in der Eile" vornehmlich nur Gestaltseinheiten von hohem Unordnungsgrad zu entstehen vermögen.

Die von H. Salmang und K. v. Stoesser (29) untersuchte Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes eines Fensterglases von der Abschrecktemperatur ergab Konstanz bis zu 475°, von da an ein jähes Absinken und von über 600° an langsamere Abnahme. Um dies morphologisch zu verstehen, muß man sich unserer Anschauung erinnern, daß die Gestaltseinheiten so miteinander verknüpft sind, daß ein Hohlraumsystem mit Gerüststruktur im Glase vorliegt. Der Gestaltswandel setzte offensichtlich beim untersuchten Glase erst bei 475° mit einer solchen Auflockerung des Gestaltseinheitenverbandes ein, daß die Hohlraumausweitung merklich begann. Das spezifische Gewicht des in dieser Gestaltswandelstufe fixierten Glases ist niedriger. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausweitung zu, damit auch die Verselbständigung der Gestaltseinheiten; da jedoch das Raumnetzwerk vom Gestaltswandel bei höheren Temperaturen immer stärker ergriffen wird, die Verflüssigung wegen der Sprengung starker Bindungen relativ langsamer vonstatten geht, so verläuft die Abnahme des spezifischen Gewichtes langsamer und strebt einem Endwert (spezifisches Gewicht der Schmelze) zu.

Von den gleichen Verfassern (29) wurde die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Erhitzungsdauer bei abgeschreckten Fenstergläsern studiert. Bei Einhaltung konstanter Temperatur findet vorerst die Ausweitung der Hohlräume statt; das spezifische Gewicht sinkt. Im Verlauf des konstant geleiteten Gestaltswandels erfahren die Gestaltseinheiten stärkere Änderungen ihrer räumlichen Ausdehnung (der Raumbeanspruchung), die schließlich (Faktor Zeit!) das Netzwerk ergreifen und eine Verengung der Hohlräume verursachen. Das spezifische Gewicht steigt wieder an. Der konstant geleitete Gestaltswandel kann zu so weit geordneten Gestaltseinheiten führen, daß Entglasung und damit ein weiteres Ansteigen der Dichte möglich wird. Daß der Gestaltswandel, der sich im Rahmen einer Abkühlung vollzieht, ebenfalls Zeit braucht, ist aus der von Salmang und v. Stoesser (29) gefundenen Abhängigkeit der Dichte von der Abkühlungsgeschwindigkeit zu ersehen. Die Deutung ist analog der vorgebrachten.

Der Zeitfaktor tritt kraß in Erscheinung, wenn etwa ein Glasstab unter seinem eigenen geringen Gewicht Durchbiegungen erleidet. Diese „säkulare Fließfähigkeit" (9) ist wohl ein eindrucksvolles Beispiel für den sich ständig vollziehenden Gestaltswandel unter milden Bedingungen bzw. normalen Verhältnissen, der alle Stufen umfaßt, wenn hinreichend Zeit zur Verfügung steht. Die Erklärung bietet nach obigem kaum Schwierigkeit. Die angenähert konstante Zimmertemperatur und die sehr lange Zeitdauer der Erscheinung bedingen einander.

Man darf sonach mit einigem Recht behaupten, daß diese Art von Untersuchungen besonders geeignet ist, morphologische Aufschlüsse zu vermitteln. Daß sich stofftypisch andere Gläser auch anders verhalten, überrascht bei unserer Betrachtungsweise nicht. Wir erwarten sogar, daß sich diesbezüglich zwei praktisch gleich hergestellte Gläser anders verhalten müssen (morphologische Vergangenheit). Die Gestaltshypothese beruht geradezu auf dem vielfältigen Verhalten der Gläser. Von unserem Standpunkt aus kann die bisherige Erfahrung, daß die thermische Vorgeschichte von Einfluß auf die Struktur des Glases ist, mit Genugtuung zur Kenntnis genommen werden.

Für das Verständnis des Auslaugens, für die chemische Angreifbarkeit eines Glases an sich (vgl. X, 8.) und — hier — in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur ist die Annahme eines Hohlraumsystems von besonderem Wert. Die gestaltswandelbedingte Hohlraumausweitung und das davon abhängende leichtere Eindringen von Flüssigkeit in das Glas spiegelt die von H. Salmang und K. v. Stoesser (29) mitgeteilte Kurve der Abhängigkeit der Auslaugwerte von der Abschrecktemperatur wieder (30).

Bekanntlich zeigen unter bestimmten Bedingungen viele Gläser eine Erscheinung, die, mit der Ausbildung von Kristallen endend, Entglasung heißt, vorher Alterung genannt wird. Wir haben schon einigemale angedeutet, daß in jedem Glase Gestaltseinheiten vorhanden sein müssen, deren Ordnungsgrad so hoch ist, daß sie verhältnismäßig leicht in Kristalle übergehen können. Durch langsames Erhitzen, nicht zu rasches Abkühlen bzw. langsames Abkühlen finden die Gestaltseinheiten erneut Gelegenheit, ihren Gestaltswandel durch Ordnung zu vollenden bzw. es wird die Bildung von hinsichtlich ihres Ordnungsgrades gleichwertigen Gestaltseinheiten veranlaßt. Ein entglastes Glas wird neben Kristallen

Gestaltseinheiten von geringerem (Kristallkeime) und sehr hohem Unordnungsgrad enthalten. In der Alterung muß man einen die Entglasung vorbereitenden Gestaltswandel erblicken. Die bei gewissen Gläsern spontan auftretende Entglasung kommt unter starker Wärmeentwicklung zustande. Daraus darf gefolgert werden, daß die ungleichwertigen Gestaltseinheiten nach ihrem Energiegehalt geordnet werden können. Im starren Glase ist ein Stabilitäts-(Labilitäts-)gefälle vorhanden, das während des Gestaltswandels sich auswirkt. Die Gestaltseinheit mit geringstem Unordnungsgrad ist offenbar stabiler als diejenige mit höherem.

Die thermischen Nachwirkungen sollen hier nicht unerwähnt bleiben. Sie sind eine Alterungserscheinung starrer Gläser. Jedes Glas unterliegt in längeren Zeitläuften verschiedenen Temperaturschwankungen, deren Ausmaß zwar geringfügig, aber dennoch ausreichend ist, um in schon beschriebener Weise einen Gestaltswandel (siehe säkulare Fließfähigkeit) herbeizuführen. Das Endergebnis ist eine dichtere „Packung" der Gestaltseinheiten. Künstlich wird dies (d. h. in wesentlich kürzerer Zeit) durch Erhitzen auf geeignete Temperatur hervorgerufen. Es ist zu erwarten, daß derart behandelte Gläser höheres spezifisches Gewicht zeigen werden.

Der Gestaltswandel erlaubt die Vorstellung, daß bei von außen nach innen fortschreitender Abkühlung, also Fixierung von Gestaltseinheiten, dem Temperaturgefälle entsprechend eine Reihung gleichwertiger oder doch weitgehend übereinstimmender Gestaltseinheiten möglich wird. Die Doppelbrechung wäre sonach der Nachweis dieser Reihung. Die zuerst abgekühlten Schichten des Glases enthalten eine Vielzahl von Gestaltseinheiten, die gegenüber den später fixierten in jeder Hinsicht ungleichwertig sind. Die inneren Schichten besitzen in zunehmendem Maße Gestaltseinheiten von immer höherem Ordnungsgrad, bezogen auf die äußeren Schichten, weil sie länger dem Gestaltswandel unterlagen. Aber auch ihre „Packung" wird (vgl. oben) wegen der größeren Gelegenheit zur Ordnung und Verknüpfung dichter sein. Es besteht also innen Volumverminderung; die Innenschichten weisen Zug-, die Außenschichten Druckspannungen auf. Ausgleich der Spannungen wird durch Gestaltswandel (Erhitzen und Abkühlen in geeigneter Weise) erzielt („isotrope" Verteilung der Gestaltseinheiten).

Technisch bedeutungsvoll sind die absichtlich verursachten Spannungen im Hartglase (Modell: Glasträne). Durch plötzliches, aber gleichmäßiges Abschrecken werden große Gestaltseinheitenverbände in einer Stufe ihres Gestaltswandels fixiert, der zumindest die größte Weite der Hohlräume entspricht (höhere Auslaugbarkeit). Innerhalb einer Scheibe z. B. werden von außen nach innen große Verbände mit durchschnittlich schwacher Verknüpfung großen Verbänden mit durchschnittlich starker Verknüpfung sich gegenüber befinden, und miteinander in mehr oder minder fließendem Übergang verknüpft sein. Infolge der inneren Zugspannung, die vom dichteren Gestaltseinheitenverband ausgeübt wird, wird ein spontaner Gestaltswandel unter Bildung neuer Oberflächen erfolgen in dem Augenblick, da etwa mittels (c)-Vorgängen aus dem weniger dichten äußeren Gestaltseinheitenverband kleinere Gestaltseinheitengruppen gewaltsam herausgelöst werden. Der sofort einsetzende Spannungsausgleich bewirkt einen Zerfall des Glases in kleine Teile, die vermutlich aus relativ stärker miteinander verknüpften Gestaltseinheiten bestehen, während die zu diesen relativ schwächer verknüpft gewesenen Gestaltseinheiten nunmehr die Bruchflächen bilden.

Das Studium der Doppelbrechung bietet also eine weitere Möglichkeit zur Erforschung des Gestaltswandels und der Morphologie der Gläser, vielleicht sogar eine bessere als es die röntgenographische Untersuchung vermag. C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger (31) konnten bei Anwendung starker äußerer Verspannungen keine Änderung des Röntgeninterferenzbildes, auch keine Faserausrichtung der Glasmoleküle beobachten. Hingegen ergab sich eine Ausweitung der Abstände bei einem auf 1300° erhitzten Kalkglas, was vielleicht für einen unter solchen Bedingungen stattgefundenen Gestaltswandel sprechen könnte.

2. Gestaltswandel durch Drücken (Pressen) und Abscheren [(b)-Vorgänge]. Nach der von G. F. Hüttig (32) gegebenen Einteilung wird eine Unterscheidung zwischen Drücken und Abscheren gemacht, je nach der Richtung, in der eine Kraft auf eine durch den starren Körper hindurchgehend gedachte Ebene zur Wirkung gelangt. Da es für diese Betrachtung gleichgültig ist, ob die Wirkrichtung senkrecht oder parallel zu dieser Ebene verläuft, so werden beide Gestaltungsvorgänge zusammengefaßt. Sie erscheinen vornehmlich dadurch ausgezeichnet, daß sie zwar mechanischer Natur sind, aber im Rahmen des Zustands- und Stofftypus dem Glase neue Eigenschaften zu verleihen vermögen. So ist vorauszusehen, daß bei starrem Glase der Druck eine Verdichtung der Gestaltseinheit auf Kosten des Hohlraumsystems verursachen wird. Die auftretende negative Doppelbrechung weist dies nach. Mit Aufhören des Druckes verschwindet die Anisotropie, ein Zeichen dafür, daß die Gestaltseinheiten wieder ihre Ursprünglichkeit annehmen. Vielleicht darf man daraus schließen, daß die Gestaltseinheit-Verknüpfungen bei einem solchen Vorgang weitgehend erhalten bleiben und nur „scharnierartig" beansprucht werden, womit allerdings eine Beeinflussung des Ordnungsgrades innerhalb der Gestaltseinheit mit den sich für die Beweglichkeit ergebenden Konsequenzen verbunden ist.

Die Kombination der (b)- mit (a)-Vorgängen beeinflußt den Gestaltswandel bedeutend. Im Rahmen unserer Anschauung erwarten wir hiervon eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes.

3. Gestaltswandel durch Reiben, Feilen, Schleifen und Polieren [(c)-Vorgänge]. Mit (a)- und (b)-Vorgängen sind sie zwangsläufig kombiniert. Die aufgewendete mechanische Kraft wird teilweise in (Reibungs-)Wärme umgesetzt. Es muß sich sonach mannigfacher Gestaltswandel ergeben, der sich allerdings bloß auf die Glasoberfläche oder einige der ihr nächstgelegenen Schichten erstreckt (partieller Gestaltswandel). Durch die Untersuchungen von A. Smekal (32) wissen wir, daß das Ritzen (Abschervorgang mit ungleicher Kraftverteilung) als Modell des Schleifens und Polierens zunächst Bildsamkeit des Glases (33) in kleinen Bereichen verursacht, was ebenso wie das Losbröckeln zu neuen Oberflächen führt. Aus der Gestaltshypothese ergibt sich in Übereinstimmung mit anderen Anschauungen, daß insbesondere „frische" Glasoberflächen aktiviert erscheinen. Die in ihnen befindlichen Gestaltseinheiten im Verein mit den Poren sind die Ursache dieser Aktivität.

4. Gestaltswandel durch Zerkleinern [(d)-Vorgänge]. Im allgemeinen handelt es sich hier um integrale Vorgänge mit dem Ergebnis einer Oberflächenentwicklung. Das Ausmaß der Zerkleinerung, die Erzielung verschiedener Teilchengrößen beeinflußt die verschiedene morphologische Beschaffenheit der Oberflächen. Unter Zerkleinerung verstehen wir sowohl die Zertrümmerung einer Glasscheibe als auch die Herstellung eines Glaspulverdispersoids. Die Kanten und Ecken sind bekanntlich — auch von unserem Standpunkt aus — Sitz besonderer Aktivität (vgl. X, 1a).

5. Gestaltswandel durch Verfestigen [(e)-Vorgänge]. In der Technik verbindet man die (e)- und (d)-Vorgänge, um, in Kombination mit (a)-Vorgängen, zu einem neuen technischen Ziel zu gelangen. Wir erwähnen vor allem die Herstellung geblähten Glases (10).

6. Gestaltswandel durch physikalisch-chemische Reaktionen [(f)-Vorgänge]. Auszuscheiden sind alle Umsetzungen, etwa die Behandlung eines Glases mit einem Ätzgemisch, durch das sich an der Oberfläche Fluoride der chemischen Glasbestandteile bilden. Hingegen gehören hierher die bekannten Verfärbungserscheinungen verschiedener Gläser durch UV-, Röntgen- und (auch der korpuskularen) Ra-Strahlung. Künftige Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob nicht diese Strahlungsreaktionen, die den Gehalt der Gläser an bestimmten Kationen zur Voraussetzung haben, sich an den „Wandungen" des Hohlraumsystems zwischen den Gestaltseinheiten abspielen, die „innere Oberfläche" eines Glases solche Reaktionen überhaupt erst ermöglicht. In ähnlicher Weise könnte man vielleicht morphologisch Ionenwanderung und Ionenaustausch auf elektrolytischem Wege deuten (34). Die Wandungen der Krafträume sind ja Bahnen des Material- und Energietransportes.

7. Gestaltswandel durch Ziehen [(g)-Vorgänge]. Die das Ziehen bewirkende Kraft wird senkrecht zu einer den Glaskörper durchsetzend gedachten Ebene (35) angesetzt, bei einem Glasstab in Richtung der Stabseele. Die Zugwirkung besteht letzlich darin, daß — beginnend bei den schwächsten Verknüpfungsstellen und unterstützt von besonders großen Öffnungsstellen oder durch Oberflächenverletzungen (Kerbstellen) — Gestaltseinheiten voneinander gerissen werden. Es bilden sich zwei neue, mit den schon mehrfach begründeten Eigenschaften ausgerüstete Glasoberflächen.

Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Zertrümmerung eines Glases durch Druck bzw. Schlag. Infolge des Hohlraumsystems zwischen den Gestaltseinheiten ist das Glas ein inhomogener Körper. Die Trennung von Gestaltseinheits-Gruppen wird stets dort einsetzen, wo die Gestaltseinheiten untereinander am schwächsten verknüpft sind. Wir vermuten, daß der Verlauf eines Sprunges in einer Glasscheibe die schwächsten Verknüpfungsstellen innerhalb eines Gestaltseinheits-Verbandes angibt. Da dies aber bei jedem Glase anders sein muß, so erscheint eine Reproduktion weitgehend unmöglich, der Sprungverlauf „zufällig".

Die (g)-Vorgänge laufen auch in Kombination mit (a)-Vorgängen ab, wenn man die Zugkräfte an einer bildsamen Glasmasse ansetzt. Gewonnen werden so Stangen (Röhren) und Glasfäden (Glashohlfäden). Der Glasfaden läßt derart viele morphologische Eigentümlichkeiten erwarten, daß dieses Gebilde gesondert in Abschnitt XI behandelt wird.

Jedenfalls besteht kein Zweifel darüber, daß Bruch- und Zerreißvorgängen eine hohe Bedeutung für die Morphologie der Gläser zukommt.

8. Physikalisch-chemische Vorgänge an der Glasoberfläche. Darunter werden Vorgänge verstanden, die sich ausschließlich an der Oberfläche oder in den ihr nächstgelegenen Schichten bzw. im Innern eines Glases unter wesentlicher Beteiligung der Oberflächenkräfte abspielen. Im Vordergrund auch des technischen Interesses stehen die Adsorption von Gasen und Dämpfen, die Gasdurchlässigkeit der Gläser, die chemische Angreifbarkeit (Auslaugen), die Verschmutzung als Sonderfall der Adsorption fester und flüssiger Stoffe und die Wechselwirkung zwischen Gläsern und Glas und anderen Stoffen (z. B. Metall). Letztere müssen wohl zu den Reaktionen im festen Zustand gezählt werden. Die Ionenwanderung wurde schon in Abschnitt X, 6 erwähnt.

Gemäß unserer morphologischen Auffassung und in Kenntnis verschiedener einschlägiger Untersuchungsergebnisse stellen die Poren der Glasoberfläche wahrscheinlich Orte besonderer Kräfteentfaltung dar (vgl. IX.). Man darf vielleicht von einer „Saugwirkung" oder einem „Schlürfeffekt" sprechen. Von entscheidender Bedeutung ist zweifellos die Größe der vermuteten Öffnungen. Es ist naheliegend anzunehmen, daß eine Anzahl Abmessungen besitzt, die ihrer Größenordnung nach den Smekalschen Kerbstellen zuzuzählen sind (36). Verletzungen durch mechanische Angriffe können in unserem Sinne ebenfalls die Glasoberfläche zusätzlich aktivieren. Mit all dem soll über die Kerbstellen selbst und ihre Theorie von unserem Standpunkt aus zunächst nichts gesagt werden, wenn es uns auch scheint, daß zwischen ihr und der Gestaltshypothese keine unüberbrückbaren Gegensätze bestehen. Uns interessiert lediglich

die Möglichkeit, die Aktivität durch Oberflächenverletzungen zu erhöhen.

Die Glasober- als Grenzfläche gegen Luft oder andere Gase (und Dämpfe) wirkt gemäß unserer Vorstellung wie folgt: Die freien Verknüpfungsstellen der bloßgelegten Gestaltseinheiten des Glases halten Atome (Ionen) und Moleküle der Gase und Dämpfe fest. Bei Temperatursteigerung werden diese Bindungen gelöst. Die Glasoberfläche adsorbiert beispielsweise Wasserdampf; dieser kann durch Trocknen vollkommen entfernt werden [temporäre Wasserhaut nach Warburg und Ihmori (30)]. Ein Teil der Gase und Dämpfe dringt infolge der „Saugwirkung" der Poren in das Innere des Glases. Die in den Hohlräumen vorhandenen energetischen Verhältnisse führen zu einem wesentlich festeren Halten der geschlürften Gase und Dämpfe, die in den kommunizierenden Kanälen längs der „Wandungen" wandern können („Platzwechsel"?) und schließlich sich im gesamten Hohlraumsystem verteilt befinden. Auf gleichem Wege müssen Diffusionen möglich sein, etwa wenn ein Metall mit Glas in engste Berührung (durch Verschmelzen) gebracht wird. Temperatursteigerungen hierbei sind natürlich schon hinsichtlich der Beweglichkeit der wandernden Teilchen günstig.

Die Abhängigkeit dieser Geschehnisse vom Gestaltswandel ist deutlich (vgl. X, 1b). Bei Betrachtung der Angreifbarkeit des Glases durch Wasser ist es zunächst unwichtig, in welcher Weise es in das Glas „eingebaut" wird. Wir wollen annehmen, daß es in dem etwas gröber anzusehenden Hohlraumsystem zwischen den Gestaltseinheiten festgehalten bzw. transportiert wird, während die Netzwerk-Hohlräume in alkalihaltigen Gläsern den Alkali-Ionen vorbehalten bleiben, wobei eine Adsorption in den gröberen Hohlräumen, insbesondere bei „Platzmangel" (hohem Alkaligehalt) nicht grundsätzlich auszuschließen ist. Umgekehrt muß bei „Überfüllung" der gröberen und „Freisein" der Netzwerk-Hohlräume ein Eindringen des Wassers in diese möglich sein. Natürlich ist beim Wasser zu berücksichtigen, daß es besonders bei höheren Temperaturen auch als Säure zu wirken vermag, also ein Einbau von H- und OH-Ionen denkbar ist. H-Ioneneinbau wäre über chemische Reaktionen, etwa beim Herausholen von Alkalien mittels Säuren, möglich.

Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten werden von den Poren angesogen; sie dringen anfangs verhältnismäßig rasch, später immer langsamer ein. Denn trotz der Begünstigung dieser Wanderungen durch die Transporteigenschaften der Hohlraumwandungen bieten die vielfältigen Verzweigungen zunehmend erhebliche Widerstände, die zu überwinden sind. Bei abgeschrecktem Glase sind zwar die Hohlräume etwas weiter, doch ändert sich voraussichtlich die Durchlaßmöglichkeit nur insofern, als nunmehr auch größere Teilchen eindringen können, und kleinere mit etwas größerer Geschwindigkeit wandern dürften. Die Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit der Gläser von der Temperatur (37) ist aus solchen Überlegungen selbstverständlich.

Aus allem erhellt einwandfrei, daß für die Auswirkung chemischer Angriffe auf ein Glas die morphologische Vergangenheit seiner Oberfläche von entscheidender Bedeutung ist. Deshalb muß man den Einfluß bedenken, den Einwirkungen einer Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur haben können. Zweifellos wird die Glasoberfläche einem Gestaltswandel unterworfen, der nicht ohne Folgen für den Verlauf des chemischen Angriffs sein kann. Beleg hierfür scheint uns eine Beobachtung von Warburg und Ihmori (38) zu sein, die durch Behandlung einer Glasoberfläche mit siedendem Wasser deren Wasserdampfadsorption verringerten. Es ist schwierig anzunehmen, daß die in den Raum wirksamen Kräfte der Oberflächen-Gestaltseinheiten dauernd abgesättigt worden sind. Wahrscheinlicher ist es aber, daß durch siedendes Wasser in den ersten Oberflächenschichten des Glases das Hohlraumsystem aufgeweitet wurde und Wasser aufnahm. Nach der Abkühlung „verstopfte" dieses Wasser die Poren, so daß der Schlürfeffekt geringer wurde oder gar verschwand und die an sich verhältnismäßig geringe Oberflächenadsorption zurückblieb. Die beobachtete Adsorption war kleiner. Die Entfernung des Alkali aus der Glasoberfläche ist natürlich auch als ein die Wasseradsorption verringernder Einfluß zu betrachten.

Gestaltshypothetisch außerordentlich befriedigend ist die bei Beständigkeitsuntersuchungen an Gläsern getroffene Unterscheidung zwischen Form- und Bruchflächen, zwischen schliffgerauhten Formflächen und Glaspulverdispersoiden verschiedener Korngröße, vor allem die Forderung, Prüfungen nur frischer Bruchglasflächen vorzunehmen. Diese haben die kürzeste morphologische Vergangenheit. Zu berücksichtigen ist jedoch die Tatsache der Individualität der Gläser, der zu begegnen praktisch nur mittels Versuchsgroßreihen möglich ist. Das gilt auch von den Untersuchungen über Vorgänge wie Ätzen, Verwitterung, Verschmutzung und das Entstehen von Flecken auf optischen Gläsern.

XI. Der Glasfaden vom Standpunkt der Gestaltshypothese. Taucht man einen Stab in die Nährglasschmelze, so bleibt an ihm ein Teil kleben (Keimglasmasse). Beim Herausheben setzt sofort die Abkühlung ein (hat der Stab eine andere Temperatur als die Schmelze, so erfolgt Abkühlung schon an der Eintauchstelle) und damit die Folge des Gestaltswandels in allen Stufen. Eine anschauliche, morpholo-

gische Einstellung verratende Beschreibung des Fadenziehens aus einer Glasschmelze gab G. Tammann (39). In einer bestimmten Stufe des Gestaltswandels (die Beziehung zur Viskosität infolge der räumlichen Ausdehnung der Gestaltseinheiten und der zwischen ihnen wirksamen Kräfte wurde schon angedeutet) liegen nunmehr Gestaltseinheiten vor, die durch den ausgeübten Zug gegeneinander (etwa nach dem Beispiel der Verschiebung zweier glattpolierter, fest aneinander gedrückter Glasscheiben) verschoben werden. Diese Verschiebung wird um so leichter erfolgen, je weniger Verknüpfungsstellen sie untereinander aufweisen, je geringer also die Kräfte zwischen den Gestaltseinheiten sind. Das Minimum, das nicht ohne Gefahr des Reißens des gebildeten Fadens unterschritten werden darf, sorgt für den Zusammenhalt der Nährglas-Keimglasmassenverbindung, die die Materialzufuhr gewährleistet. Sie wird in der Praxis unter Ausnutzung der Schwere gesichert, indem nach unten gezogen wird. Das Herausholen der Gestaltseinheiten aus ihrer weitgehende Selbständigkeit noch zeigenden Anhäufung, demnach in einem Zeitintervall der ersten Gestaltswandelstufen, erfolgt vielleicht nach einer bestimmten Auswahlregel: Mitgerissen können nur jene Gestaltseinheiten werden, die die meisten Verknüpfungsstellen besitzen, daher im weiteren Verlauf des Gestaltswandels die stärkste Verknüpfung erfahren. Alle anderen Gestaltseinheiten reißen beim Herausheben wieder ab, gleiten zurück und verbleiben im Schmelzfluß. Damit werden sie keineswegs für die weitere Glasfädenerzeugung unbrauchbar. Nach unseren Vorstellungen ergeben die inzwischen aus diesen Gestaltseinheiten entstandenen Bruchstücke neue Gestaltseinheiten, die durchaus der obigen Auswahlregel folgen können. Wäre das nämlich nicht der Fall, so müßte beim Fadenziehen im Laufe der Zeit eine Entmischung stattfinden; in der Glasschmelze verbliebe ein für die Weiterverarbeitung unbrauchbarer Rest von Gestaltseinheitenbruchstücken. Eine Ausscheidung unbrauchbarer Gestaltseinheiten könnte aber auch in einer Zone des bildsamen Glases irgendwo knapp über der Schmelze zu einer Stauung Anlaß geben, die sich technisch erschwerend auswirken müßte. Vielleicht kommt es tatsächlich zu einer solchen Erscheinung, die ein Abreißen der Fäden nahe der Düsen verursacht. Das Reißen an anderen Stellen der Glasfäden hat natürlich andere Gründe.

Noch eine zweite Auswahlregel ist zu erwarten. Wir schlossen auf eine verschiedene, teilweise „amöboide" räumliche Ausdehnung der Gestaltseinheiten. Es erscheint uns daher nicht ausgeschlossen, daß zusätzlich eine Auswahl nach räumlicher Ausdehnung erfolgt, was um so weniger unwahrscheinlich ist, als nach unserer Anschauung räumliche Ausdehnung der Gestaltseinheiten und Art und Zahl der Verknüpfungsstellen voneinander unabhängig sind. Bevorzugt werden offenbar mehr ellipsoidische Gestaltseinheiten mit möglichst zahlreichen Verknüpfungsstellen, also maximaler Verknüpfung. In diesem Sinne dürfte vielleicht doch von einer „Ziehstruktur" der Glasfäden gesprochen werden, die A. Smekal (40) als eine kettenartige Aufreihung der Glasmoleküle parallel zur Fadenachse beschrieb. Auch wurde eine Annäherung an eine „symmetrische" Molekularbausteineanordnung (7) in Erwägung gezogen. A. A. Griffith (41) vermutete eine Anordnung der Glasmoleküle in der Glasoberfläche in Ziehrichtung.

Die bekannt hohe Reißfestigkeit der Glasfäden bietet unseres Erachtens auf Grund der von uns abgeleiteten Auswahlregeln nichts Überraschendes (42). Überlegen wir nämlich weiter, daß bei Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit unter günstigen Viskositäts- und Abkühlungsverhältnissen dünnere Fäden entstehen, so bedeutet dies nichts anderes als eine noch schärfere Befolgung der Auswahlregeln. Die chemische Zusammensetzung des Glases ist, da sie ja die Gestaltseinheiten bestimmt, von ausschlaggebender Wichtigkeit. Die Folgerungen daraus sind naheliegend.

Die Zunahme der Reißfestigkeit mit abnehmendem Fadendurchmesser teilen die Glasfäden mit Fäden und dünnen Stäben aus gänzlich anderen Stoffen. Diese Eigenschaft ist weder zustands- noch stofftypisch (7). Sie steht aber im Einklang mit den Forderungen der Gestaltshypothese, wie aber sofort zu ersehen sein wird, nur bezüglich eines bestimmten Fadendickenintervalls. Bei einer Fadendicke von etwa 0,5 μ (die noch nicht technisch erzielt wurde) beginnt die Oberflächenentwicklung besonders rasch zuzunehmen. Das heißt aber nach den beiden Auswahlregeln, daß zwar zwischen den ellipsoidisch betonten Gestaltseinheiten die Verknüpfungen stärker als sonst sind, zugleich ergibt die Vorstellung, daß relativ mehr Gestaltseinheiten die Oberfläche bilden müssen. Der Zusammenhalt des festgeknüpften Gestaltsverbandes wird, je mehr freigelegte Gestaltseinheiten an der Oberfläche sind, wieder in Wirklichkeit schwächer. Man braucht sich bloß das Extrem vorzustellen, daß der Glasfaden nur aus einer „Kette" ellipsoidischer Gestaltseinheiten besteht. So zwingen uns unsere Überlegungen zu der Voraussage, daß — entgegen früherer Ansicht — mit zunehmender Fadendünne der Glasfaden nach der Festigkeitszunahme eine Festig-

keitsabnahme von einer bestimmten „kritischen" Fadendicke an zeigen wird, die im Hinblick auf früheren Gebrauch des Ausdrucks „kritische Fadendicke" (7) im wahrsten Sinne des Wortes kritisch sein dürfte. Die bekannte Festigkeits-Fadendurchmesserkurve wird nach ihrem Anstieg ein Umbiegen und dann voraussichtlich einen steilen Abfall aufweisen; der abfallende Ast wird durch den Koordinatenursprung gehen, wie es für die Fadendicke Null vernünftigerweise erwartet werden sollte.

Obwohl wir glauben, die hohe Festigkeit der Glasfäden morphologisch hinreichend erklären zu können, sei doch noch kurz auf die Kerbstellentheorie eingegangen. Mit ihr vermutet A. Smekal (36), daß die Glasfädenoberfläche praktisch frei von Kerbstellen ist. Berücksichtigen wir unsere frühere Annahme, daß unter bestimmten Bedingungen die Poren Kerbstellendimensionen haben können, so führt die zweite Auswahlregel zu dem Schluß, daß auch unter solcher Voraussetzung in der Glasfädenoberfläche relativ weniger Poren enthalten sein werden, trotz ihrer großen Entwicklung. Das ergibt sich wohl aus der bevorzugt ellipsoidischen räumlichen Ausdehnung der Gestaltseinheiten, wenn man sie schematisch mit kugeligen Gestaltseinheiten gleichen Volumens in Fadenaufreihung vergleicht.

Immerhin dürften noch immer genügend Poren geringerer Abmessungen in der Glasfädenoberfläche vorhanden sein, um — gemeinsam mit der an sich aktiveren Oberfläche — verschiedene Erscheinungen, wie Alterung, chemische Angreifbarkeit u. ä. m. herbeizuführen, die technisch von hohem Interesse sind. Die Dünne der Fäden bedingt ein weniger ausgedehntes Hohlraumsystem zwischen den Gestaltseinheiten, so daß sie verhältnismäßig rasch von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten angegriffen werden können.

Die von P.-A. Koch und G. Satlow (43) festgestellte geringe Naßfestigkeit kann vielleicht so gedeutet werden, daß das bei Zimmertemperatur eindringende Wasser — in dem die Prüfung erfolgt — an der „inneren Oberfläche" der Glasfäden „korrodierend" wirkt, die Alkali-Ionen aus den Hohlräumen der Gestaltseinheiten herauslöst, ohne daß jedoch in der kurzen Zeit die Ionen in das umgebende Wasser herausdiffundieren könnten. Unter solchen milden Bedingungen war bei unseren Versuchen kein Alkali im Wasser nachweisbar, bei Siedetemperatur jedoch nach wenigen Minuten. Die danach anzunehmende unverhältnismäßig hohe Laugenkonzentration (im Falle alkalihaltiger Glasfäden) oder allgemeiner Kationenkonzentration in den Hohlräumen zwischen den Gestaltseinheiten kann vielleicht außerdem als eine Art „Schmierung" wirken, die zur Herabsetzung der Festigkeit beitrüge.

Diese Vorgänge im Innern der Glasfäden können durch ihre Alterung vorbereitet worden sein. Bekanntlich besitzen frisch gezogene Glasfäden gegenüber älteren eine höhere Festigkeit. Zwanglos darf dies wohl mit der Wirkung aufgenommener Gase wie CO_2 und Dämpfen wie Wasserdampf erklärt werden. Alkalihaltige Glasfäden werden von ihnen unter Ausnutzung der inneren Oberfläche sicherlich leicht korrodiert, was zu einer schnellen Festigkeitsabnahme führt. Mit siedendem Wasser lange genug behandelte Glasfäden zerfallen in der Tat zu Splitterchen schon bei geringsten Beanspruchungen, wie Zusammendrücken zwischen zwei Fingern.

Verschiedene Untersuchungen erbrachten den Nachweis einer Anreicherung von Alkali-Ionen in den Oberflächenschichten mancher Gläser (44). Je größer die Oberfläche — so muß man schließen —, desto stärker tritt diese Alkalianreicherung in Erscheinung. Bei Glasfäden ist sie sicherlich zu erwarten und von unserem Standpunkt aus vermutlich insofern nicht ganz überraschend, wenn man sich der zweiten Auswahlregel erinnert, nach der eine Bevorzugung der Gestaltseinheit nach räumlicher Ausdehnung eine „Ziehstruktur" wahrscheinlich macht. Diese räumliche Ausdehnung kann durchaus mit dem Einbau der Alkali-Ionen innerhalb der Gestaltseinheiten in Zusammenhang stehen und auch damit, daß die erwähnte Auswahlregel zuerst für die äußeren Gestaltseinheiten Gültigkeit hat. Beim Ziehen werden sie nach außen gedrückt. Wir sehen uns daher gezwungen anzunehmen, daß in Glasfäden grundsätzlich mit einer chemischen „Ziehstruktur" zu rechnen ist, die sich röntgenographisch an der Halo-Ausbildung im Gegensatz zu der bei Glasstäben gleicher chemischer Zusammensetzung erkennen lassen dürfte. Die Entfernung der Alkali-Ionen (und Erdalkali-Ionen) mittels Wasser und — energischer noch — Säuren muß zu Glasfäden führen, die Si_2O-Glasfäden ähnlich sind. Auch dies dürfte röntgenographisch nachzuweisen sein.

Die chemische „Ziehstruktur" der Glasfäden muß natürlich den chemischen Angriff wesentlich erleichtern. Vor allem gilt dies für die Alterung mit ihren Folgen für die Festigkeit. Fortschaffen dieser alkali(kationen-)reicheren Oberflächenschichten wird festigkeitserhöhend wirken (Abätzen von Glasfäden).

Die Abkühlung der Glasfäden erfolgt außerordentlich rasch; sie sind ja sehr dünn, und ihre Oberfläche ist daher groß. Immerhin wird sie keineswegs einheitlich den ganzen Glasfaden betreffen, vielmehr wird ein Temperaturgefälle

von außen nach innen herrschen, das zu den bekannten Spannungserscheinungen führt. Die in Abschnitt X, 1b, vorgebrachten Überlegungen dürften wohl für Glasfäden ebenfalls gültig sein, nur mit den sich aus den Auswahlregeln ergebenden Einschränkungen. Die geweiteten Poren und Hohlräume erleichtern den chemischen Angriff; Abätzen würde, falls die Poren oder einige unter ihnen Kerbstellengröße aufweisen würden, Festigkeitsanstieg bewirken, was im Einklang mit der Erfahrung steht.

Es liegt uns ferne, behaupten zu wollen, die Gestaltshypothese könnte schon jetzt die Festigkeitseigenschaften befriedigend erklären, doch bietet sie hierzu verschiedene Möglichkeiten, die unseres Erachtens den Vorteil der Anschaulichkeit haben.

Vor einiger Zeit wurde die Ansicht vertreten (7), daß die Anfärbbarkeit von Glasfädenfertigungen (44) und das Verhalten der zur Glasfädenherstellung besonders wichtigen Schlichten und Schmälzen (45) auf Glasfädenoberflächen zur Annahme besonderer, an gewöhnlichen Glasoberflächen nicht vorhandenen Kräfte zwingt.

Nach verschiedenen Beobachtungen verhalten sich Farbstoffe, die an die Glasfadenoberfläche gelöst herangebracht werden, verschieden. Dies hängt sowohl von der Glasfadenoberfläche bzw. der Art der Glasfäden in chemischer Hinsicht, als auch von der Art der Farbstoffe selbst ab. Farbstoffen, die Glasfäden leicht, allerdings nicht dauerhaft, anfärben, stehen Farbstoffe gegenüber, die völlig indifferent sind. Zu den ersteren gehören vor allem basische Farbstoffe. Hindernd sind natürlich die Schlichten und Schmälzen, doch ist es denkbar, daß manche von ihnen in dünner Schicht Farbstoffe hindurchdiffundieren lassen, ohne sich selbst anzufärben. Diese organischen Substanzen müssen vorher entfernt werden, um unliebsame Komplikationen zu vermeiden.

Die Anfärbbarkeit ist eine Frage der Alterung der Glasfädenoberflächen, die an sich relativ freigelegtere Gestaltseinheiten besitzen als normale Glasoberflächen. Die Gründe hierfür wurden schon in anderem Zusammenhange genannt. Hinzuzählen wollen wir aber auch die von uns vorhin vermutete Anreicherung der Glasfädenoberfläche an Alkali. Um nun Glasfäden für verschiedene Farbstoffe annahmefähig zu machen, ist es eigentlich gemäß unserer Anschauung nur notwendig, die gealterten bzw. chemisch ungeeigneten Glasfädenoberflächen durch frische zu ersetzen. Praktisch wird das durch Fortätzen mit Flußsäure erzielt. Es zeigte sich dabei aber, daß die neuen Glasfädenoberflächen nach kurzer Zeit die Annahmefähigkeit wieder verlieren, sie jedoch lange behalten, wenn sie vorher mit Lauge behandelt werden. Zweifellos liegen Alterungserscheinungen vor. Werden die Bindekräfte der Glasfadenoberfläche jedoch mit Alkali-Ionen abgesättigt, „konserviert", so können sie jederzeit durch Farbstoffmoleküle unter Austausch gegen diese besetzt werden. Flußsäure- und Laugenbehandlung dauern nur kurze Zeit unter milden Bedingungen, so daß im letzteren Falle chemische Umsetzungen mit der Glassubstanz unwahrscheinlich sind. Die Lauge verstärkt merkwürdigerweise den Aktivierungseffekt. Eine Deutung ist noch nicht möglich, hierzu wären noch mehr Erfahrungen erforderlich. Die „Saugwirkung" der Poren wird bei der Anfärbung gegebenenfalls zu „Anhäufungen" führen bzw. an den Öffnungsstellen eine besondere Haftung des Farbstoffs bedingen. Versuche bezüglich des Anfärbevermögens ließen Verschiedenheiten je nach Herkunft und chemischer Zusammensetzung erkennen. Sicherlich ist dann bei gleicher chemischer Zusammensetzung die morphologische Vergangenheit der Glasfäden entscheidend. In Anbetracht der wechselvollen Individualität der Gläser ist das zu erwarten. Das Ziel der Forschung muß eine solche Beherrschung der Glasfädengenese sein, daß für bestimmte technische Zwecke stets Glasfäden praktisch gleicher morphologischer Vergangenheit verfügbar sind.

Gleiches gilt notwendigerweise auch für das Problem der Schlichten und Schmälzen. Wir konnten seinerzeit nachweisen (45), daß sie sich niemals durch geeignete Lösungsmittel von der Glasfadenoberfläche völlig entfernen lassen, was im Hinblick auf verschiedene Veredlungen der Glasfädenfertigungen von Nachteil ist. Die feste Haftung der Schlichten und Schmälzen wird aber vor allem dadurch verursacht, daß die Substanzen stets auf frische Glasfädenoberflächen gebracht werden. Welcher Art die Haftung der Schlicht- und Schmälzmittel (und der Farbstoffe) auf den Glasfäden ist, ob es sich nur um eine widerstandsfähige Adsorption handelt oder um echte molekulare Verbindungen, das kann gegenwärtig noch nicht — auch gestaltshypothetisch nicht — einwandfrei entschieden werden. Es genügt zunächst, daß unsere Anschauung weite Versuchsbahnen eröffnet.

Abschließend sei auf die früher vorsichtig geäußerte „Isomerie" des glasigen Zustandes, in dem sich Glasfäden befinden sollten, eingegangen (7). Dieser Ausdruck hat nach der Gestaltshypothese keine Berechtigung mehr, in solchem Zusammenhange gebraucht zu werden. Es sollte damals lediglich die Individualität der Glasfäden im besonderen, der Gläser im allgemeinen, die eine morphologische Betrachtung nahe legt, gekennzeichnet werden. Zu Recht

besteht, daß die mit Gestaltung verbundene Formung eines Fadens (Analoges hätte für Glasfilme zu gelten) aus einem Glase zweifellos diesem Gebilde Eigenschaften erteilt, die von denjenigen einer beliebigen Glasmasse abweichen.

XII. Die Gestaltshypothse und andere Anschauungen vom glasigen Zustand. Das zur Diskussion vorgelegte, zunächst nur in seinen Grundzügen skizzierte, daher noch unvollständige Bild vom Aufbau eines Stoffes im glasigen Zustand im Rahmen morphologischer Betrachtungsweise zeigt naturgemäß verschiedentlich Anklänge an fremde Anschauungen. Die Zachariasen-Warrensche (Netzwerk-)Hypothese wurde hinsichtlich des Aufbaues der Gestaltseinheit übernommen. Die kontinuierliche Ausdehnung des Netzwerks wird auf diese beschränkt, im übrigen eine gewisse Diskontinuität, eine Durchlöcherung des Netzwerks und damit ein zweites Kraftraumsystem eingeführt neben den vom Vernetzungsgrad abhängigen Krafträumen innerhalb der Gestaltseinheit. Man wird aber auch an die Lebedeffsche (Kristallit-) Hypothese erinnert und unverkennbar ist ein Anklang an die Vorstellung von Eric Preston (46), der sich das Glas aus Bezirken definierter Zusammensetzung aufgebaut denkt. Selbstverständlich bestehen gewisse Ähnlichkeiten noch mit anderen Ansichten, was hier im einzelnen anzugeben wohl unnötig ist (vgl. W. Eitel, a. a. O.).

Endlich ist hervorzuheben, daß die in dieser Arbeit maßgebende morphologische Betrachtungsweise ihren Ausgang von den Erscheinungen nahm, die uns von den Glasfäden geboten werden, und es sich hier erneut bestätigt, daß der Glasfaden nicht nur wegen seiner gesamttechnischen Bedeutung (47) Hauptgegenstand der Glasforschung ist.

Zusammenfassung.

1. Die Glasfädengenese wird in Anlehnung an die von Wo. Ostwald gegebene Systematik beschrieben, als Difformationsgenese gekennzeichnet und einige zur Behandlung einschlägiger Fragen erforderliche Begriffe festgelegt.

2. Die Möglichkeit anderer Glasfädengenesen wird besprochen; durch ihren Vergleich wird unter Heranziehung des von K. L. Wolf erstmals in der theoretischen Chemie vertretenen Standpunktes einer gestalthaften Atomlehre die Difformationsgenese des Glasfadens als gleichzeitiger Form- und Gestaltswandel geschildert. Die Gestaltswandel bedingenden Vorgänge werden erörtert und hierzu glaskundliche und glastechnologische Beispiele erwähnt.

3. Unter Berücksichtigung der drei Haupteigenschaften der Gestalt wird der Zustandstypus Glas und in seinem Bereich der Stofftypus entwickelt. Es wird angenommen, daß jeder Stoff im glasigen Zustand aus Gestaltseinheiten aufgebaut ist, die letzte Träger aller zustands- und stofftypischen Eigenschaften sind. In ihnen ist das Zachariasen-Warrensche Netzwerk verwirklicht. Die Gestaltseinheiten verfügen über eine beeinflußbare Selbständigkeit, insofern sie untereinander verschieden stark verknüpft sind. Zwischen den Gestaltseinheiten befindet sich ein aus Krafträumen bestehendes Hohlraumsystem von Gerüststruktur. Die notwendigen Eigenschaften der Gestaltseinheiten und des Hohlraumsystems werden zusammengestellt. Im Hüttig-Diagramm der Aggregatzustände lassen sich die Gestaltseinheiten kennzeichnen. In einem Glase gibt es nach der Gestaltshypothese zahlreiche einander gleich- und ungleichwertige Gestaltseinheiten, die sämtlich für sich und im Verband stufenweisem Gestaltswandel unterliegen, der durch Gestaltungsvorgänge bewirkt wird. Gleichwertigen Gestaltseinheiten entspricht im Hüttig-Diagramm ein Punkt. Die Gesamtheit gleichwertiger Gestaltseinheiten wird ideales Glas, die Gesamtheit aller gleich- und ungleichwertiger Gestaltseinheiten reales Glas genannt. Dieses wird durch eine gewichtete Punktmenge dargestellt, deren Schwerpunkt mittlere Beweglichkeit und mittleren Unordnungsgrad zu Koordinaten hat.

4. Es wird versucht, den Gestaltswandel als Ziel der Gestaltungsvorgänge zu beschreiben und zur Deutung von einigen Erfahrungstatsachen heranzuziehen bzw. diese für den feineren Ausbau der Gestaltshypothese zu benutzen.

5. Die Vorgänge bei der Glasfädenherstellung werden nach der Gestaltshypothese zu beschreiben versucht. Es wird angenommen, daß die Difformationsgenese der Glasfäden zwei Auswahlregeln befolgt: nach der Festigkeit der Verknüpfungsstellen der Gestaltseinheiten des Glases und nach ihrer räumlichen Ausdehnung. Die Gestaltshypothese führt zu besonderen Ansichten über das physikalische und chemische Verhalten der Glasfäden und zu zwei Voraussagen: Abnahme der Festigkeit nach anfänglicher Zunahme mit zunehmender Fadendünne, und chemische „Ziehstruktur" infolge Kationenanreicherung in den Oberflächenschichten, die sich im Gegensatz zu Glasstäben gleicher chemischer Zusammensetzung röntgenographisch wird nachweisen lassen müssen.

Schrifttum und Bemerkungen.

1. Vergleiche die Darlegung der Notwendigkeit einer Dreiteilung des Fachgebietes Glas in Glaskunde, Glastechnologie und Glasanwendungstechnik von H. Maurach und Hans Freytag, Glastechn. Ber. **20**, 99 (1942), sowie (in tschechischer Übersetzung) Sklářské rozhledy **19**, 179 (1942).
2. K. L. Wolf, Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre, Teil I und II (Leipzig 1941/1942).
3. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **102**, 35 (1943).
4. Unter „Aussehen" ist das dem unbewaffneten Auge sich darbietende Äußere zu verstehen. Die Betrachtung mit dem Elektronen-Übermikroskop liefert eingehendere Aufschlüsse. Ob die von P.-A. Koch, Hans Freytag und M. v. Ardenne insbesondere an Schlacken-

fäden beobachteten Auswüchse einer periodischen Querschnittsänderung, die durch Herstellungsvorgänge verursacht wird, zu verdanken ist, bleibt zunächst eine mögliche Vermutung. Vgl. Glastechn. Ber. **21**, Nr. 12 (1943).

5. Eine kurze Darstellung der Herstellungsverfahren für Glasseide und Glasfasern wurde an anderer Stelle gegeben: Hans Freytag, Melliands Textilber. **25**, Nr. 2, 37 (1944).
6. In der unter (5) zitierten Arbeit wurde dieses Verfahren nicht beschrieben. Es wird zur Herstellung von Isolierglasfasern gebraucht und bedient sich einer Schamotte-Muffel, aus der durch eine Reihe von Löchern (Düsen) das bildsame Glas austritt. Die Keimglasmasse, etwa mittels eines Glasstabes gefaßt, wird mit dem anhängenden Faden am Umfang einer rotierenden Trommel befestigt.
7. Bezüglich der Unterscheidung von Glasfaden, Glasseide und Glasfaser vgl. die Arbeit von P.-A. Koch, Kolloid-Z. **108**, 225 (1944), sowie auch Hans Freytag und P.-A. Koch, Glastechn. Ber. **21**, 7 (1943), dort insbesondere das Kochsche Schema.
8. P.-A. Koch, Glastechn. Ber. **19**, 153 (1941).
9. Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942), insbesondere Seite 22.
10. Hierzu einige Ausführungen in anderem Zusammenhange nebst Schrifttum bei Hans Freytag, Glastechn. Ber. **21**, 213 (1943). — Auf die Difformation geblähten bzw. sich blähenden Glases soll hier nicht eingegangen werden. Im übrigen entstünden eine Art gekammerte Glasfäden.
11. Vgl. K. L. Wolf, a. a. O., S. 12ff. — Besonders sei hingewiesen auf die Zusammenfassung der Gestaltseigenschaften (S. 14). Form und Gestalt werden dort einander gleichgesetzt, doch vereinfacht deren Unterscheidung manches. Der Ausdruck „äußere Gestalt" wird auch verwendet.
12. In diesem Zusammenhang sind selbstverständlich die Reaktionen im festen Zustand zu beachten. Vgl. G. F. Hüttig, Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse. Handbuch der Katalyse, Bd. 6 (Wien 1943), 402ff.
13. Hans Freytag, Glastechn. Ber. **20**, 71 (1942).
14. G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933).
15. G. Tammann und A. Elbraechter, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 268 (1932).
16. L. Hamburger, Kolloid-Z. **23**, 177 (1918).
17. A. Smekal, Nova Acta Leopoldina, N. F. **11** (1942).
18. Vgl. Klockmann-Ramdohr, Lehrbuch der Mineralogie (Stuttgart 1942), 147.
19. K. L. Wolf, a. a. O., S. 222.
20. K. L. Wolf, a. a. O., S. 16.
21. G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **104**, 161 (1943).
22. Vgl. Schrifttum und Besprechung der Strukturhypothesen der Gläser bei W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Auflage (Leipzig 1941), 143ff.
23. A. Dietzel, Naturwiss. **31**, 110 (1943).
24. E. Manegold, Kolloid-Z. **80**, 253 (1937).
25. G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. 6 (Wien 1943), 373.
26. G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. 6 (Wien 1943), 518. G. F. Hüttig und W. Kunda, Kolloid-Z. **106**, 166 (1944);
27. E. Jenckel, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 314 (1929).
28. G. Tammann, siehe Schrifttum 14.
29. H. Salmang und K. v. Stoesser, Glastechn. Ber. **8**, 463 (1930).
30. Auf die höhere Auslaugbarkeit abgeschreckter Gläser wiesen schon G. Keppeler und Ippach hin. Vgl. Dralle-Keppeler, Die Glasfabrikation, 2. Auflage (München 1926), 232.
31. C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger, J. Soc. Glass Technol. **13**, 285 (1929).
32. A. Smekal, Naturwiss. **30**, 224 (1942).
33. E. Madelung, Naturwiss. **30**, 223 (1942).
34. Schrifttum über einschlägige Arbeiten bei W. Eitel, a. a. O., S. 114ff. und 633.
35. G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. 6 (Wien 1943), 402.
36. A. Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 106 (1936).
37. Vgl. Schrifttum und Ausführungen von W. Eitel, a. a. O., S. 444.
38. Warburg und Ihmori, zitiert nach Dralle-Keppeler, a. a. O., S. 79.
39. G. Tammann, siehe Schrifttum 14.
40. A. Smekal, Nova Acta Leopoldina **5**, 512 (1938).
41. A. A. Griffith, Philos. Trans. A **221**, 163 (1926).
42. An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß der „abschließende Vorgang des Zerreißens", „ebenso wie der chemische Zersetzungsvorgang in einem Lösen chemischer Bindungen" besteht [siehe G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, Bd. 6 (Wien 1943), 402].
43. P.-A. Koch und G. Satlow, Klepzigs Textil-Z. **43**, 542 (1940); **44**, 104 (1941).
44. Hans Freytag, Klepzigs Textil-Z. **45**, 49 (1942).
45. Hans Freytag, Glastechn. Ber. **21**, 149 (1943).
46. Eric Preston, J. Soc. Glass Technol. **26**, 82 (1942).
47. G. Satlow, Allg. Textil-Z. **2**, 40 (1944). — Man beachte dort die zahlreichen Schrifttumsangaben.

Aus dem Lehrstuhl für Faserstoffkunde an der Technischen Hochschule Dresden (Inhaber: Prof. Dr.-Ing. Koch).

Textile Glasfäden.

Von Paul-August Koch (Dresden). (Eingegangen am 15. August 1944)

Wennschon die Gewinnung von Glasfäden lange vor Beginn der Produktion von künstlicher Seide bekannt war (1), haben diese doch erst im letzten Jahrzehnt Bedeutung als textiler Rohstoff gefunden, seitdem es gelungen ist, mittels neuartiger oder verfeinerter Herstellungsverfahren Glasfäden in solcher Feinheit und in einer Ablieferungsform zu erzeugen, die ein Verspinnen bzw. Verweben möglich macht. Hinsichtlich der erforderlichen Feinheit kann ein Faden(Faser-)durchmesser von etwa 12 μ als obere Grenze angesehen werden. Darüber hinaus ist eine textile Verarbeitbarkeit namentlich wegen gesteigerter Spröde und Steifheit nicht gegeben.

Über die Herstellung von Glasseide und

Glasfasern — als den beiden Formen, in denen die Glasfäden als textiler Rohstoff in Erscheinung treten — wurde bereits von anderer Seite kurz berichtet (2). Grundlagen und Unterschiede der heute angewendeten Erzeugungsverfahren gehen auch aus Fig. 1 hervor, die gleichzeitig die verschiedenartigen Formen und die dafür zweckmäßigerweise zu gebrauchenden Begriffe erläutern soll. Ob die Herstellung nach dem Düsen- oder nach dem Stabverfahren erfolgt — in jedem Fall stellen Glasfäden die Primärform des späteren Produktes dar. Bei allen Betrachtungen, die sich auf das Material an sich und auf seine grundsätzlichen, von der Länge des fadenförmigen Gebildes unabhängigen Eigenschaften beziehen, wird man somit von „Glasfäden" sprechen, einerlei, ob sie Einzelfäden einer Glasseide oder ob sie Glasfasern darstellen. Die Ablieferungsform der Erzeugungsstätte entspricht hingegen je nach dem Herstellungsverfahren einem sehr unterschiedlichen Materialzustand: zum Teil entsteht gleich im Erzeugungsgang selbst das webfertige Garn (Glasseide — nach dem Düsen-Ziehverfahren); zum Teil ist die Ablieferungsform ein aus etwa parallel liegenden Glasfasern bestehendes loses Band (beim Düsen-Blasverfahren; auch beim Stabverfahren ist eine direkte Faserband-Bildung möglich!), das lediglich einer Drehung unterworfen zu werden braucht, um ein Gespinst zu ergeben; zum Teil wird aber auch das Rohmaterial als Fasergut (auf Stapel geschnitten) der mechanischen Spinnerei zugeführt und entsprechend dem jeweiligen Spinnplan (üblicherweise Wolfen, Krempeln, Verstrecken bzw. Nitscheln und Drallgeben) zum Garn versponnen (hier also ein Gespinst!). Das textile Halbfabrikat Garn kann somit aus endlosen Einzelfäden bestehen — „Glasseide(ngarn)" — oder sich aus einer Vielheit von endlichen

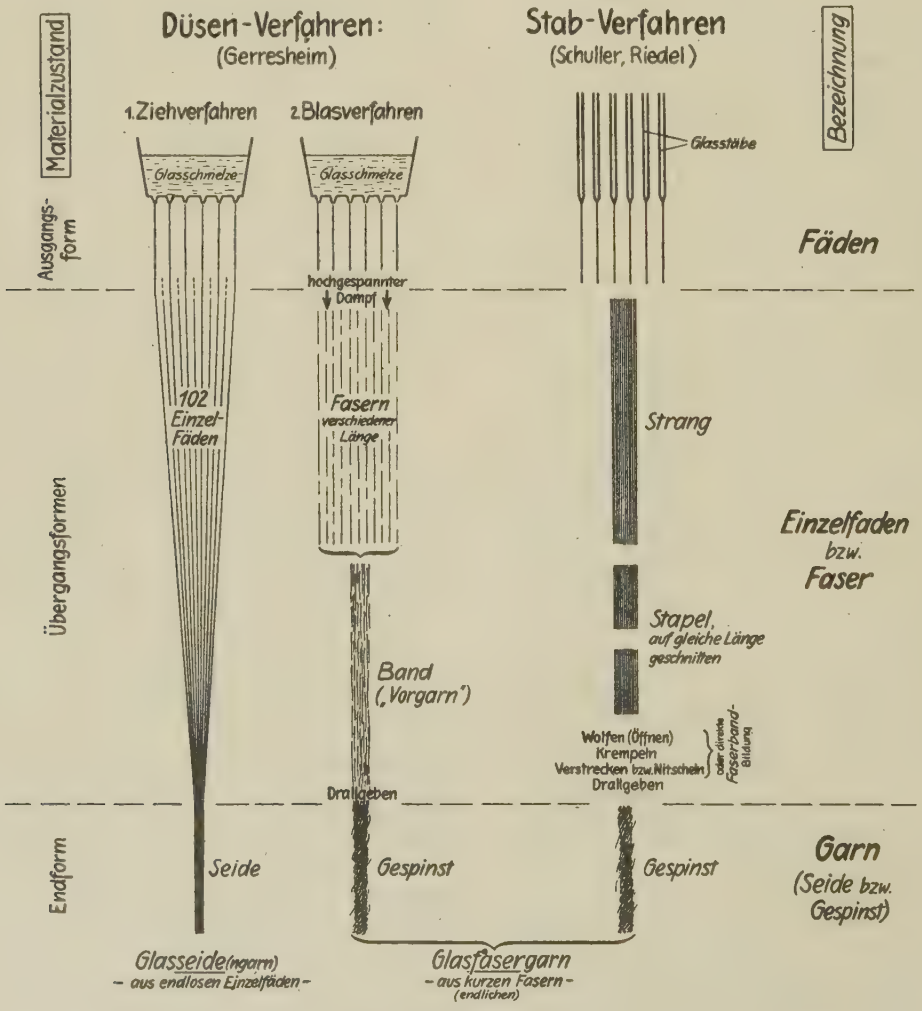


Fig. 1. Schematische Darstellung mit Begriffsplan der verschiedenen Verfahren zur Erzeugung textiler Glasfäden (nach P.-A. Koch).

Fasern aufbauen, die infolge des mechanischen Verspinnens eine starke Drehung umeinander aufweisen — „Glasfasergarn".

Zur Beurteilung der technologischen Eigenschaften von textilen Glasfäden dürfen die in den deutschen Normen DIN DVM 3801 für textile Untersuchungen festgelegten Vorschriften nicht ohne weiteres übernommen werden. Es machte sich vielmehr nötig, diese im Hinblick auf die besonders gelagerten Verhältnisse bei Glasfäden zu überprüfen und zu erweitern (3).

Einen Überblick über Feinheit bzw. Zugfestigkeit und Bruchdehnung der heute im Handel befindlichen spinnbaren Glasfädenfabrikate geben Tabellen I und II. Den Mittelwerten der Feinheit liegen jeweils 300 Einzelmessungen zugrunde. Bei den Festigkeitsprüfungen sind die Mittelwerte aus je 75 Einzeluntersuchungen gebildet. Die Reißlänge ist im Hinblick auf die bei Glasfäden auftretenden beachtlichen Unterschiede in der Substanzfestigkeit auch innerhalb einer Probe für jeden einzelnen Versuch getrennt errechnet aus mikroskopisch ermittelter Feinheit und der Bruchfestigkeit (3).

Feinheit (Tabelle I): Glasfasern kommen zumeist mit etwa 9 bis 10 μ Feinheit in den Handel. Es werden aber auch Qualitäten mit nur 6 bis 7 μ hergestellt. Die Einzelfäden der Glasseide weisen Durchmesser von etwa 5 bis 6 μ auf. Die sonst bei Textilien zur Beurteilung ihrer Feinheit üblicherweise herangezogene metrische Nummer kann man für einen Feinheitsvergleich der Glasfäden mit anderen Faserstoffen nicht verwenden, da diese durch das

Tabelle I. Feinheit von textilen Glasfäden (je 300 Einzelmessungen).

Verfahren	Hersteller	Probe	Durchmesser [μ]			Ungleichmäßigkeit der Feinheit [Proz.]
			Mittelwert	Höchstwert	Tiefstwert	
Düsen-Blasverfahren	Aktien-Gesellschaft der Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye, Düsseldorf-Gerresheim	aus Glasfasergarnen:				
		1,6er Garn	10,2	17,7	6,0	18,6
		2,4er Garn [E]	5,0	10,1	2,0	16,5
		3,0er Garn	10,1	18,0	3,5	13,0
		5,0er Garn	9,6	20,0	6,0	12,1
		16er Garn	5,4	8,3	4,2	13,2
		20er Garn	4,8	10,5	3,0	16,9
Düsen-Ziehverfahren		aus Glasseiden:				
		180/1er Seide	5,9	8,7	3,8	12,4
		180/2er Seide	6,4	11,5	4,0	14,6
Stab-Ziehverfahren	Glas-Wolle Kom. Ges. W. Schuller & Co., Coburg	Normalfaser G. R. 18	9,7	12,0	8,0	6,1
		Feinfaser G. R. 8	6,8	9,0	4,5	7,9
		Grobfaser G. R. 22	11,2	15,0	9,0	5,7
	Jos. Riedel, Unter-Polaun (Sudetenland)		8,7	14,0	6,0	7,8
			10,3	12,5	8,0	7,1

Tabelle II. Festigkeit und Dehnung von textilen Glasfäden (je 75 Einzelversuche).

Verfahren	Hersteller	Probe	Durchmesser [μ]	Reißlänge [km]	spezif. Festigkeit [kg/mm²]	Bruchdehnung [Proz.]
Düsen-Blasverfahren	Aktien-Gesellschaft der Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye, Düsseldorf-Gerresheim	aus Glasfasergarnen	7,2	44,8	111,4	2,8
			9,2	38,3	95,0	2,5
			10,4	41,2	102,2	2,5
Düsen-Ziehverfahren		aus Glasseiden	4,7	109,5	272,0	4,1
			6,3	81,2	201,4	4,0
Stab-Ziehverfahren	Glas-Wolle Kom. Ges. W. Schuller & Co., Coburg	Normalfaser G. R. 18	10,3	67,8	168,0	3,8
		desgl.	9,5	60,1	149,4	3,1
		Feinfaser G. R. 8	7,5	63,3	156,8	3,4
		— —	6,2	62,4	154,4	4,0
Flammen-Blasverfahren	W. C. Heraeus GmbH., Hanau	Quarzwolle	12,5	31,9	71,1	1,7

spezifische Gewicht beeinflußt wird, das zwar bei den gebräuchlichen Faserstoffen etwa gleich groß ist (1,3 bis 1,5 g/cm³), bei Glasfäden aber erheblich höher liegt (im Mittel 2,48 g/cm³). So hat beispielsweise die extrem feinstfädige Bemberg-Kupferkunstseide, den 0,5 den. Einzelfadentiter entsprechend, eine metrische Feinheitsnummer von 18000 (6,9 μ Feinheit), während der noch feineren Glasseide (mit im Mittel 5,5 μ Feinheit) eine solche von nur 16980 zukommt. Sieht man von Asbest ab, dessen im Elektronenmikroskop nachweisbar gewordene Feinstfasern nur etwa 0,02 μ dick sind (4), stellen Glaseinzelfäden mit etwa 5 bis 6 μ Feinheit (aus Glasseide normaler Produktion) das absolut feinste Textilmaterial dar. [In Versuchsfertigungen wurden bereits Feinheiten von unter 3 μ erreicht!] — Die Ungleichmäßigkeit der Feinheit zeigt deutliche Unterschiede offensichtlich in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren. Bei der Erzeugung von Glasfasern erzielt man mittels Stab-Ziehverfahren eine größere Gleichmäßigkeit der Feinheit als durch Düsenblasen. Diese Tatsache ist herstellungstechnisch bedingt und verständlich. Sie bleibt aber ohne nennenswerten Einfluß auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Gespinste.

Festigkeit (Tabelle II): Die, wie bei Textilfasern üblich, in vergleichbarem Maß als Reißlänge angegebene Festigkeit der Glasfäden liegt je nach Herstellungsverfahren bei den einzelnen Fabrikaten verschieden hoch. Die bisher angestellten umfangreichen eigenen Untersuchungen lassen vermuten, daß diese Unterschiede (bei etwa gleicher mittlerer Feinheit Reißlängen um 40 km an Fäden nach dem Düsen-Blasverfahren, jedoch von 60 bis 65 km an solchen nach dem Stab-Ziehverfahren!) nicht durch die bestehenden geringen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung (siehe unten), sondern durch die Verschiedenartigkeit der Fadenbildung bei den beiden genannten Verfahren bedingt sind. Hierbei spielen die Temperaturverhältnisse am „Ausflußeuter" bzw. in der „Spinnspitze", die Blas- bzw. Ziehgeschwindigkeit und die dadurch mitbedingte Zeitdauer bis zur Erstarrung, der Verzugsgrad, gegebenenfalls auch unterschiedliche Läuterung der Glasschmelze eine Rolle. Nach Abschluß der diesbezüglich laufenden weiteren Vergleichsversuche wird hierüber noch weiteres zu berichten sein.

Vergleicht man die Festigkeitswerte der Glasfäden mit denen von Einzelfasern anderer gewachsener oder hergestellter Faserstoffe (Fig. 2), so wird ersichtlich, daß die ersteren hierin jedes andere Textilmaterial übertreffen.

Nach Untersuchungen verschiedener Autoren nimmt die spezifische Festigkeit von Glasfäden mit kleinerem Querschnitt stark zu (5). Entsprechende Kurven sind z. B. von Anderegg und von Slayter veröffentlicht worden (6). Das Anwachsen der Zerreißfestigkeit mit abnehmender Fadendicke hat man einmal auf die damit sich steigernde Abkühlungsgeschwindigkeit, also auf zunehmende Härtung der Glasfadenoberfläche, zurückzuführen versucht, was aber mit den Befunden an reinen Silikat(Quarz-)fäden nicht in Einklang steht; zum anderen vermutet man bei feineren Fäden eine besondere Lagerung der Moleküle sowie eine Verminderung der Oberflächenunregelmäßigkeiten und Verunreinigungen bzw. Inhomogenitäten (7). Von solchen Fehlstellen („Kerbstellen"), die im Innern oder an der Oberfläche liegen können, geht nach Smekal (8) der primäre Anriß aus unter Bildung einer „Spiegelfläche". — Für Quarzglasfäden stellt Reinkober in mehreren Veröffentlichungen (9) gleichfalls einen erheblichen Anstieg der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Durchmesser der Fäden fest.

Mit Vergrößerung der Einspannlänge tritt bei Glasfäden ein starker Festigkeitsabfall ein, auf den zuerst Anderegg auf Grund vielseitiger Versuchsergebnisse hinwies (5) und der durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte. Anderegg hat die Beziehung zwischen spezifischer Festigkeit und Einspannlänge durch folgende Gleichung dargestellt:

$$p = 70 + \frac{385}{E\text{-}L + 44{,}5}\ [\mathrm{kg/mm^2}],$$

wobei p = spezifische Festigkeit in kg/mm²

E-L = Einspannlänge in mm.

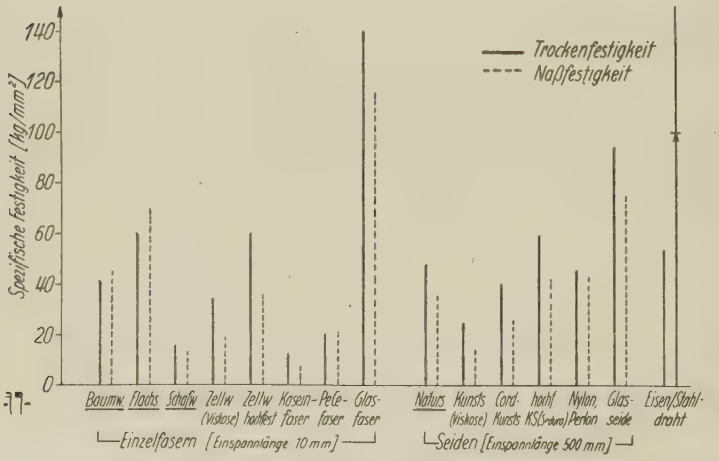


Fig. 2. Vergleich der Festigkeitswerte von Glasfäden und Glasseide (als Garn) mit anderen Faserstoffen und Seiden.

Diese Abhängigkeit ist durch das Anwachsen der Zahl der oben erwähnten Unterbrechungsstellen im Gefüge mit zunehmender Prüflänge zu erklären.

Es ergeben sich somit bezüglich der spezifischen Festigkeit von Glasfäden zunächst folgende Tatsachen:

1. Auf Grund der in Tabelle II wiedergegebenen eigenen Untersuchungsbefunde steht fest, daß Glasfäden auch gleicher Feinheit, wenn sie nach verschiedenen Herstellungsverfahren gewonnen wurden, erhebliche Unterschiede in der Höhe ihrer spezifischen Festigkeit aufweisen.

2. Nach Anderegg ist die spezifische Festigkeit der Glasfäden abhängig von der geprüften Fadenlänge.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten kritisch die Feststellungen der Autoren, die eine Abhängigkeit der spezifischen Festigkeit von der Feinheit bei Glasfäden ableiteten, so zeigt sich, daß diese Folgerungen zumeist aus einer Zusammenfassung von Ergebnissen verschiedener Proben gezogen wurden, die unterschiedlicher Herkunft sind, zum Teil auch Kleinversuchen entstammen. Inwieweit bei den Prüfungen die erforderlichen Prüfbedingungen, zu denen z. B. auch das Einhalten einer bestimmten gleichen Zerreißdauer gehört, beachtet wurden, ist fast durchweg nicht ersichtlich. Eitel und Oberlies (5) stellen aus verhältnismäßig sehr wenigen Einzelprüfungen eine Kurve für den Festigkeitsanstieg im Bereich von 8 bis 50 μ auf, wobei die Werte „sowohl an dickeren Glasfäden aus herkömmlichen Glaswollen, wie an selbst hergestellten Fäden und vor allem an den neuerdings aus Glasgarnen erhältlichen" gewonnen wurden. Es ist also keineswegs gegeben, daß bei den herangezogenen Proben das Herstellungsverfahren gleich und gemäß 1. ein Vergleich der Ergebnisse möglich war. Reinkober (9) faßt sogar die Ergebnisse von Festigkeitsprüfungen ganz unterschiedlich langer Quarzfäden zusammen, [er prüft die jeweilige ganze Fadenlänge durch Anhängen eines kleinen Belastungsgefäßes an den am oberen Ende eingespannten Faden und unterscheidet im Diagramm (kg/mm² über μ) lediglich die zwei Gruppen „lange Fäden" (6 bis 12 cm) und „kurze Fäden" (0,5 bis 2 cm)], berücksichtigt also den Einfluß der Einspannlänge gemäß 2. überhaupt nicht; außerdem leitet auch er den außerordentlich hohen Anstieg der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Durchmesser aus einer Zusammenfassung von Ergebnissen ganz verschiedener Proben ab, die von drei Firmen, zum Teil auch von selbst ausgezogenen Mustern stammen und in ganz verschiedenen Feinheits- und Festigkeitbereichen liegen. Gesichtspunkt 1. blieb also auch hier unberücksichtigt. Darüber hinaus wurde schließlich die Belastungszeit nicht konstant gehalten, sondern betrug 3 bis 15 Minuten. Daß unter solchen Umständen keine endgültigen Schlüsse über die Beziehung Festigkeit/Feinheit gezogen werden können, liegt auf der Hand

Vor Erkenntnis des erheblichen Einflusses, den das Herstellungsverfahren bei den Glasfäden auf die Höhe der spezifischen Festigkeit hat und der durch eigene Großversuchsreihen wiederholt erhärtet wurde, glaubte auch der Verfasser, in den unterschiedlichen Werten für die spezifische Festigkeit:

Glasseide, Einzelfäden — Düsen-Ziehverfahren — bei 5 μ etwa 100 km Reißlänge,
Glasfasern — Düsen-Blasverfahren — bei etwa 9 bis 10 μ etwa 40 km Reißlänge,

die gesetzmäßige Beziehung nach Griffith, Anderegg, Eitel und Oberlies bestätigt zu sehen, wennschon er bereits damals darauf hinwies, daß noch systematische Versuchsserien erforderlich seien, ehe das technologische Verhalten dieser Materialien vollkommen klar erkannt werden könne (10). Die inzwischen durchgeführten Reihenuntersuchungen an Glasfäden des Feinheitsbereiches zwischen 5 und 11 μ, die sowohl nach dem Stab-Zieh- wie nach dem Düsen-Blasverfahren hergestellt waren (diese Arbeiten wurden dankenswerter Weise von seiten der Hersteller durch Fertigung entsprechenden Materials unterstützt), haben nun den vermuteten Festigkeitsanstieg nicht sichtbar werden lassen (siehe Tabelle III). Weitere Forschungen werden deshalb aufzuklären haben, inwieweit die oben genannten Faktoren, die die Fadenbildung an sich beeinflussen, auch auf die Beziehung Festigkeit/Feinheit einwirken.

Tabelle III. Festigkeit von Glasfäden verschiedener Feinheit, nach gleichem Verfahren unter gleichbleibenden Bedingungen hergestellt (je 75 Einzelversuche).

Verfahren	Soll-Feinheit	Durchmesser [μ]	Reißlänge [km]	Dehnung [Proz.]
Stab-Zieh-verfahren	4,5	5,2	57,0	2,9
	5,5	6,1	61,9	3,3
	6,5	6,3	63,3	3,4
	7,5	7,7	60,0	3,3
	8,5	8,6	61,2	3,4
	9,5	9,7	63,8	3,5
Düsen-Blas-verfahren	(1,2/2)	18,2	38,1	2,6
	(1,2/5)	12,6	41,8	2,3
	(1,2/8)	11,1	40,0	2,4
	(1,2/10)	10,7	39,2	2,5
	(1,2/12)	9,0	49,4	2,3

Die bei Glasfäden durchweg sehr niedrigen Werte für die Bruchdehnung sind ebenfalls aus Tabelle II ersichtlich.

Im Hinblick auf die Verwendung von Glasseiden- und Glasfasergarnen wie -geweben für verschiedene Isolationszwecke, bei denen auch eine Wärmebeständigkeit gefordert wird, sind bei diesen Materialien die Einflüsse der Erhitzung von besonderer Bedeutung. Wennschon Glasfäden in mittleren Temperaturbereichen (bis etwa 250/300° C) ohne nennenswerte Festigkeitseinbuße bleiben, tritt doch bei stärkerer Hitzeeinwirkung eine Abnahme der Festigkeit in Erscheinung, die bei etwa 500° zum Brüchigwerden des Materials führt. Der Festigkeitsverlust, der bei den einzelnen Fabrikaten unterschiedliche Größe zeigt, ist bereits nach kurzer Einwirkungsdauer (unter einer Stunde) festzustellen, erhöht sich dann aber mit der Länge der Erhitzung nicht mehr nennenswert — siehe Fig. 3 bis 5. Neue, hochhitzebeständige Glasfasern vertragen erheblich höhere Temperaturgrade. — Abfallende Tendenz bei Erhitzung weist auch die Bruchdehnung auf (Fig. 6).

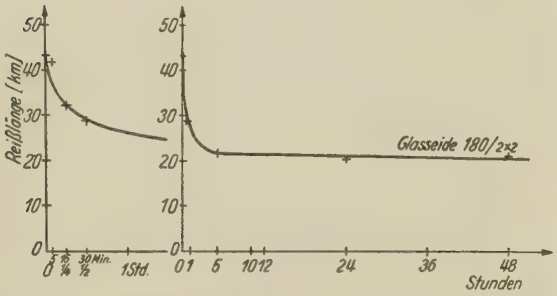


Fig. 3. Festigkeitsabfall von Glasseide Nm 180/2×2 nach Erhitzen auf 320° C bei verschiedener Zeitdauer. (Prüfung mit nur 300 mm Einspannlänge!)

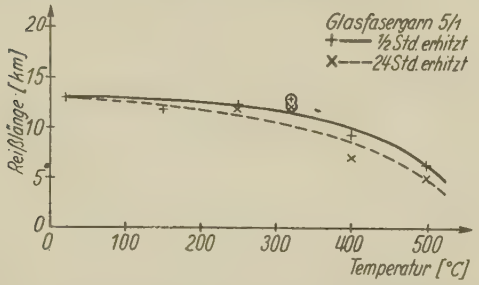


Fig. 4. Festigkeitsabfall von Glasfasergarn Nm 5/1 nach ½- und nach 24stündigem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. (Prüfung mit nur 300 mm Einspannlänge!)

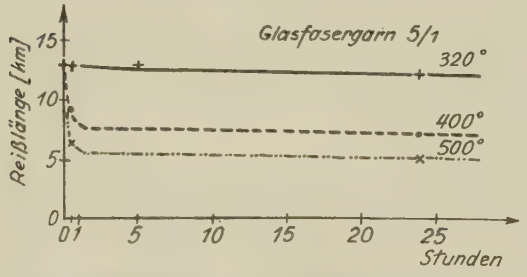


Fig. 5. Festigkeitsabfall von Glasfasergarn Nm 5/1 nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen bei verschiedener Zeitdauer. (Prüfung mit nur 300 mm Einspannlänge!)

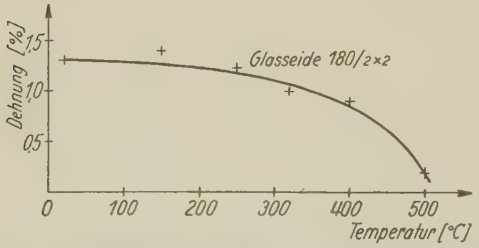


Fig. 6. Bruchdehnung von Glasseide Nm 180/2×2 nach ½stündigem Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. (Prüfung mit nur 300 mm Einspannlänge!)

Glas ist nicht hygroskopisch. Der bei Glasfäden durch das Trocknen (bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz) eintretende Gewichtsverlust schwankt zwischen 0,1 und 0,5 Proz., auf das normalfeuchte Gewicht bei 65 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit bezogen. (Die üblichen natürlichen und hergestellten Faserstoffe zeigen unter Normalbedingungen eine Feuchtigkeitsaufnahme zwischen 5 und 15 Proz. ihres Trockengewichtes!) So nimmt nicht wunder, daß innerhalb normaler Feuchtigkeitsbereiche keine nennenswerte Veränderung der technologischen Eigenschaften zu bemerken ist. Unerwartet groß erscheint aber der Einfluß hoher Feuchte wie direkter Einwirkung von Wasser auf Glasfäden, wie er aus Fig. 7 ersichtlich wird. Von einer „Naßfestigkeit" im gleichen Sinn wie bei den übrigen Textilien (bedingt durch einen reversiblen Quellungsprozeß!) kann man hier nicht sprechen, da die Festigkeit nach Einwirkung von Wasser bei Glasfäden durch Auslaugevorgänge vermindert ist. Je nach der Höhe der anwesenden, in Lösung gehenden Alkalien (11) — siehe auch Tabelle V — wird

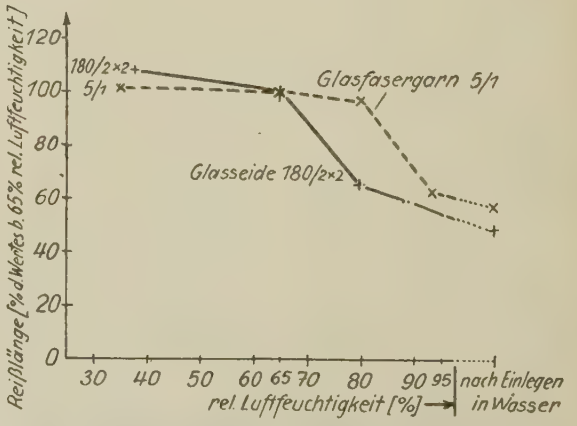


Fig. 7. Festigkeitsabfall von Glasseide 180/2×2 und Glasfasergarn 5/1 bei verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit bzw. nach Einlegen in Wasser.

demnach die „Auswässerungsfestigkeit" eine verschiedene sein, wie ebenso je nach dem Durchmesser der Fäden und dem dadurch bedingten Verhältnis von Oberfläche zu Gewicht. Die angreifbare Oberfläche steigert sich mit der Feinheit der Fäden erheblich, beispielsweise beträgt die Oberfläche bei einem 5 μ-Faden 0,3 m²/g (Fadenlänge 15 km/g). Dieser Gesichtspunkt muß bei Betrachtung von Fig. 6 berücksichtigt werden insofern, als der Glasseide im Einzelfaden eine Feinheit von etwa 6 μ, den Fasern des Glasfasergarnes hingegen eine solche von 10 μ zukommt. Der Festigkeitsverlust nach Einwirkung von Wasser kann also dabei nicht absolut zur Bewertung kommen. Nach Anderegg (7) ist eine Wasserempfindlichkeit nur bei typischen Natron-Kalkgläsern zu beobachten.

Eine vollkommene Erklärung der geschilderten Verhältnisse zu geben ist nicht möglich, solange der Feinbau des Glases und der Glasfäden im besonderen noch keineswegs als erforscht angesehen werden muß. Zur Deutung des Festigkeitsverlustes, der bei Einwirkung von Wasser auf Glasfäden in Erscheinung tritt, ist eine Erweiterung der Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau der Glasfäden von besonderer Bedeutung. Als einen Vorstoß in dieser Richtung kann man die Gestaltshypothese begrüßen, die H. Freytag in dem vorliegenden Heft (12) entwickelt hat; sie wird nun durch weitere Strukturforschungen erhärtet werden müssen.

Gerade bei einem an sich spröden Rohmaterial, wie es die Glasfäden im allgemeinen darstellen, darf die Gütebewertung nicht ausschließlich nach der Höhe der Reißlänge bzw. spezifischen Festigkeit erfolgen. Für die Verarbeitungsfähigkeit mineralischer Fasern in der Spinnerei bzw. Weberei spielt die Schmiegsamkeit eine nicht minder bedeutsame Rolle. Wie eingangs erwähnt, können gröbere Glasfäden wegen ihrer Spröde und Steifheit in der Spinnerei nicht verarbeitet werden. Eitel und Oberlies (5) haben gezeigt, daß sich das Verhältnis des kleinsten Schlingendurchmessers zum Durchmesser des Glasfadens im Bereich von 80 bis 10 μ mit seinem Feinerwerden verringert. Eigene Untersuchungen erstrecken sich auf die heutigen, zum Teil erheblich feineren Glasfäden; sie bestätigten diese Erkenntnis. Die Untersuchungstechnik bietet hier allerdings einige Schwierigkeiten, so daß es wünschenswert erschien, ein einfacheres Prüfverfahren zur Beurteilung von Eigenschaften zu finden, die mit der Querstabilität in Zusammenhang stehen. Als dafür brauchbar erweist sich die Verdrehungsprüfung. Nach Husung (13) ist der Bruchdrehungswinkel α — der unabhängig von der jeweiligen Feinheit die Steigung der Verdrehung im Bruchpunkt kennzeichnet — ein Maß für die Sprödigkeit insofern, als für größere Winkel die Fasern spröder sind. Gemeinsame Untersuchungen mit G. Satlow (noch nicht veröffentlicht) ließen erkennen, daß mittels dieses Verfahrens bei Glasfäden nicht nur sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, sondern der Sprödigkeitswert α auch wieder klare Unterschiede zwischen den einzelnen Herstellungsverfahren hervortreten läßt. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{3138}{d \cdot T},$$

worin d = Durchmesser der geprüften Faser in μ,
T = Anzahl der Verdrehungen bis zum Bruch auf 10 mm Länge.

Einige Sprödigkeitswerte von Glasfäden sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV. Bruchdrehzahlen und Sprödigkeitswerte von textilen Glasfäden (je 50 Einzelversuche).

Verfahren	Durchmesser d [μ]	Anzahl der Verdrehungen bis Bruch T	Sprödigkeitswert α
Düsen-Blasverfahren	11,8	13,8	87° 04′
	10,1	16,4	87° 02′
	9,3	17,2	87° 08′
	9,0	15,1	87° 32′
Düsen-Ziehverfahren	6,3	46,5	85° 11′
	6,9	39,8	85° 04′
Stab-Ziehverfahren	5,7	44,8	85° 27′
	6,8	41,4	84° 58′
	8,0	28,6	85° 53′
	9,0	25,6	85° 53′
	10,7	22,0	85° 47′

Wennschon bei Glasfasern die Faserlänge durch die spezielle Lenkung des Erzeugungsverfahrens (beim Düsen-Blasen) bzw. durch die eingestellte Schnittlänge für den Strang (beim Stab-Ziehverfahren) an sich festlegbar ist, erfordert sie dennoch eine nähere Betrachtung und Untersuchung. Durch sie wird, ebenso wie durch die Feinheit neben der Sprödigkeit, die Verarbeitbarkeit eines Textilmateriales beeinflußt. Bei der bisher üblichen Verarbeitung von Glas-Schnittfasern des Stab-Ziehverfahrens wurden die Stapel — von gleicher Länge — geöffnet („gewolft"), die Fasern gekrempelt, das Krempelband verstreckt bzw. genitschelt und sodann zum Gespinst versponnen. Wolfen wie Krempeln sind Arbeitsgänge, durch welche spröde Fasern erheblich strapaziert werden; das Ergebnis ist,

daß die ursprüngliche Stapellänge in ungewöhnlichem Ausmaß verkürzt wird. Als Folge resultiert im Garn eine viel geringere Reißlänge als bei der Faser; die Substanzausnützung beträgt hier nur etwa 5 bis 15 Proz.! (Bei Baumwoll- bzw. Zellwollgarnen rechnet man mit etwa 40 bis 55 Proz. Ausnutzungsgrad.) Eine Untersuchungsreihe über die Faserlängenveränderung mag dies erläutern:

Glasfaserprobe, auf 120 mm geschnitten .... 107 mm,
die gleiche Probe, gewolft und geschmälzt. 76 mm,
die gleiche Probe als Krempelband ..... 33 mm
mittlere Faserlänge.

Es ist deshalb nicht nur wegen Vereinfachung der Verarbeitung in der Spinnerei, sondern in mindestens gleichem Maße wegen der möglichen erheblichen Schonung der Glasfasern bedeutsam, daß Wege gefunden worden sind, die Glasfasern direkt im Erzeugungsgang in ein verzugsfähiges Glasfaserband überzuführen. Die aus solchen Bändern bisher versuchsweise ersponnenen Glasfasergarne zeigten gegenüber den bisherigen eine beträchtlich höhere Reißlänge. Auch die Bänder selbst — zum Teil mit ungewöhnlich großen Schnittlängen hergestellt und daher besonders verzugsfest — eröffnen völlig neuartige Verwendungsmöglichkeiten, die zum Teil schon in der Erprobung stehen und sich sehr materialsparend auswirken.

Die chemische Zusammensetzung des Rohstoffglases wird je nach dem Verwendungszweck verschieden gewählt, da hiervon bestimmte spezifische Eigenschaften der Glasfäden bzw. Glasfasern abhängig sind. Gegenüber Garnen und Bändern aus normalen Alkaligläsern zeichnen sich solche aus „alkalifreiem" Glas dadurch aus, daß ihre Beständigkeit gegen höhere Temperaturen wie gegen Feuchtigkeit größer ist. Auch die elektrischen Isolationsdaten liegen bei alkalifreien Glasfäden günstiger.

Die chemische Zusammensetzung von Glasfäden der amerikanischen Owens-Gesellschaft gibt Tschernjak (14) wie folgt an:

	für chemische Zwecke	für Elektroisolation
SiO_2	61,65 Proz.	50,12 Proz.
TiO_2	0,04 „	0,06 „
B_2O_3	4,33 „	10,47 „
Al_2O_3	3,42 „	13,46 „
MgO	4,65 „	4,12 „
Fe_2O_3	0,12 „	0,18 „
$CaO + ZnO$ . .	6,81 „	16,48 „
K_2O	**1,27** „	**0,53** „
Na_2O	**10,49** „	**4,39** „
SO_3	0,24 „	0,19 „
Glühverlust . .	6,98 „	—

Die Ergebnisse vergleichender Analysen verschiedener deutscher Fabrikate hinsichtlich ihres Alkaligehaltes sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V. Alkaligehalt von Textilglasfäden. (Nach Untersuchungen von Prof. Dr. F. Hecht.)

Verfahren	Probe	Na_2O [Proz.]	K_2O [Proz.]
Düsen-Blasverfahren	Glasfaser-vorgarn 40	11,87	2,61
	41	13,52	2,79
	42	14,69	2,40
Düsen-Zieh-verfahren	Glasseide V.	1,08	0,34
	n:	1,62	0,36
Stab-Zieh-verfahren	Glasfaser S	13,05	7,67
	S/C	12,32	7,16
	R	12,92	8,35

Unter dem Mikroskop erscheinen Glasfäden und Glasfasern vollkommen strukturlos; ihre Querschnitte sind meist völlig kreisrund und glatt begrenzt. Als Spinnzufälligkeiten treten bei Glasfasern, nach dem Blasverfahren hergestellt, vereinzelt Hohlräume von verschiedener Weite auf, die nicht immer konzentrisch liegen und über die ganze Faserlänge hindurchlaufen. Sogar zwei voneinander getrennte Hohlräume kommen in ein und derselben Faser vor.

Der vorstehende Bericht kann noch keinen endgültigen oder vollständigen Überblick über die Eigenschaften der Textilglasfäden geben, da manche interessante Eigentümlichkeiten dieses Außenseiters unter den textilen Rohstoffen noch mitten in der Erforschung stehen.

Die erheblich gesteigerte Bedeutung der Glasfäden als textiler Rohstoff für die Gesamttechnik — dessen Weiterentwicklung auch hier die geschilderten umfangreichen Arbeiten dienen wollen — hat kürzlich G. Satlow in einer anderweitigen Mitteilung meines Lehrstuhles (15) dargelegt.

Zusammenfassung.

Nach Erläuterung der „Primärform" und der je nach Herstellungsverfahren verschiedenartigen „Ablieferungsformen" von Glasfäden wird ein Überblick über ihre technologischen Eigenschaften gegeben. Feinheitsbereich der heutigen textilen Glasfäden 5 bis 10 μ bei Reißlängenwerten von 40 bis 65 km; Ungleichmäßigkeit der Feinheit und Höhe der Reißlänge sind durch das Herstellungsverfahren beeinflußt. Die von verschiedenen Autoren festgestellte Zunahme der spezifischen Festigkeit mit abnehmender Fadendicke kann noch nicht als bewiesen gelten, da bei ihrer

Ermittlung anderweitige Einflüsse auf die Festigkeit unberücksichtigt blieben. Bei Erhitzung auf über 250/300° C sowie durch Einwirkung von Wasser tritt ein Festigkeitsverlust ein. Zur Ermittlung der Sprödigkeit erweist sich die Verdrehungsprüfung als brauchbar; sie gibt gut reproduzierbare und für die verschiedenen Herstellungsverfahren spezifische Werte.

Schrifttum.

1. Erstmalig erwähnt wohl F. d Réaumur 1734 in seinen „Memoires pour servir à l'histoire des insectes" (I, S. 154) Fäden aus Glas als Beispiel für die Möglichkeit, künstliche Seide zu erzeugen. Ende des 18. Jahrhunderts werden Glasfäden in Venedig werkstättlich hergestellt. Leistungsfähig gestaltet sich ihre Erzeugung aber erst Mitte des 19. Jahrhunderts durch den „Glasspinnapparat" von J. de Brunfaut.
2. H. Freytag, Melliands Textilber. **25**, 37 (1944); siehe auch H. Freytag und P.-A. Koch, Glastechn. Ber. **21**, 7 (1943).
3. P.-A. Koch und G. Satlow, Glastechn. Ber. **21**, 36 (1943); **22** (1944) — Grundsätzliches zur Festigkeits- und Dehnungsprüfung von Glasfäden — (im Druck).
4. P.-A. Koch, H. Freytag und M. v. Ardenne, Glastechn. Ber. **21**, 249 (1943).
5. A. A. Griffith, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **221**, 163ff. (1921), insbes. 180; F. O. Anderegg, Keram. Rdsch. **44**, 255 (1936); G. Slayter, J. Amer. ceram. Soc. **19**, 335 (1936); W. Eitel und F. Oberlies, Glastechn. Ber. **15**, 228 (1937); F. O. Anderegg, Ind. Engng. Chem. **31**, 290 (1939).
6. Siehe Fig. 17 bei L. v. Reis, Glastechn. Ber. **15**, 226f. (1937).
7. F. O. Anderegg, Ind. Engng. Chem. **31**, 290 (1939).
8. A. Smekal, Ergeb. exakt. Naturwiss. **15**, 167 (1936); Glastechn. Ber. **15**, 259 (1937).
9. O. Reinkober, Physik. Z. **32**, 243 (1931); **33**, 32 (1932); **38**, 112 (1937).
10. P.-A. Koch, Glastechn. Ber. **19**, 153 (1941).
11. Als Sitz der Alkali-Ionen werden die Hohlräume des SiO_4-Gerüstes angesehen — siehe A. Dietzel, Naturwiss. **31**, 110 (1943).
12. H. Freytag, Kolloid-Z. **108**, 208 (1944).
13. E. Husung, Mh. Seide und Kunstseide **42**, 215 und 273 (1937).
14. M. G. Tschernjak, Lejkaja Prom. [Leichtindustrie; russ.] **18**, 64 (1939) [Ref. Glastechn. Ber. **18**, 134 (1939)].
15. G. Satlow, Allg. Textil-Z. **2**, 40 (1944).

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes (Schwarza/Saale), dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig und dem Institut für röntgenologische Roh- und Werkstoffprüfung Leipzig.

Einiges über Ordnungszustände und molekularen Feinbau bei Fasern, insbesondere bei natürlichen Zellulosefasern.

Von E. Franz, F. H. Müller und E. Schiebold.

(Eingegangen am 14. August 1944)

Einleitung. Obwohl es heute schon gelingt, gewisse synthetische[1]) und halbsynthetische[2]) Fasern herzustellen, die in der einen oder anderen Richtung den nativen Fasern überlegen sind, so besitzen die uns von der Natur gegebenen Fasern doch so wertvolle allgemeine Eigenschaften, daß sich eine Betrachtung über die Ursache dieser Eigenschaften, insbesondere über deren Zusammenhang mit der Morphologie, zur Gewinnung weiterer Erkenntnisse in bezug auf verbesserte Herstellungsmethoden immer wieder lohnt[3]).

[1]) Als eine derartige synthetische Faser sei hier besonders die Polyamidfaser erwähnt, die im nachverstreckten Zustand sehr gute mechanische Eigenschaften zeigt. Fasern auf Polyvinylchloridgrundlage sind absolut wasserfest und können nicht durch Bakterien zerstört werden, so daß diese Fasern für die Fischerei und andere Spezialzwecke eine Rolle spielen. Aus der Styroflexseide (auf der Basis Polystyrol: H. Horn, Kunststoffe **30**, 53, 1940) stellt man Gewebe her, deren außerordentlich gute dielektrische Eigenschaften auf elektrotechnischem Gebiet eine Rolle spielen.

[2]) Über die besondere Eignung von umgefällten Zellulosefasern für Autokords ist mehrfach in der Literatur hingewiesen worden. Neuerdings konnte E. Franz auf Grund von umfangreichen Gebrauchswertprüfungen des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, welche die gesamten deutschen Standardtypen des Jahres 1939 umfaßten, zeigen, daß auch auf dem Wäschesektor in vielen Fällen, insbesondere bei geeigneter Verarbeitung, keineswegs von einer Unterlegenheit der halbsynthetischen Fasern gesprochen werden kann. (Siehe hierzu „Die Chemie" **56**, Nr. 20, 1943.) Zu bedenken ist, daß in einem bürgerlichen Haushalt die Wäsche einen ca. 8—9-maligen jährlichen Umschlag hat, d. h. also, daß bei richtiger Garn- und Gewebekonstruktion ein Zellwollhemd 10 Jahre zu überdauern vermag. Dieses ist eine auch gewiß viele Zellwollehersteller und -verarbeiter überraschende Verschleißfestigkeit.

[3]) Derartige Vergleiche zwischen dem Bau von Naturfasern und synthetischen Fasern, besonders bei Zellulose, sind bisher lediglich auf Grund von chemischen, morphologischen und insbesondere physikalischen Daten durchgeführt worden. Z. B. K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944); P. H. Hermans, dieses Heft; vergleiche ferner E. Franz und H. J. Henning, Über den Vergleich von Zellwolle und Wolle in der Kammgarnindustrie; Sonderdruck der Leipziger Wollkämmerei. — K. Heß, Melliands Textilber. **1943**, H. 7 und 8. — E. Franz, Beihefte zu „Die Chemie" **1943** Nr. 47: 1. Hans Böhringer, 1. Forschungsheft des ZKR (Mai 1941); 2. Melliands Textilber. **1943**, Nr. 2 und 3; 3. Allg. Text.-Ztg. **1943**, H. 1; 4. Hans Böhringer und W. Graf, Melliands Textilber. **1943**, H. 8. E. Franz konnte jedoch auf Grund von exakten Gebrauchswertreihen zeigen, daß man an Hand von einzelnen Daten, insbesondere der

Es ist hier nicht beabsichtigt, die bei den erwähnten Vergleichen zutage getretenen Tatsachen nochmals ausführlich zusammenzustellen, sondern es sollen nur einige und besonders wesentlich erscheinende Gesichtspunkte im Zusammenhang mit dem molekularen Feinbau und den energetischen Verkopplungsverhältnissen hervorgehoben werden.

Es wird dabei besonders auf einige Ergebnisse über die morphologische Struktur an nativen Zellulosefasern auf Grund von Quellungserscheinungen zurückgegriffen, die zuerst von E. Franz[4]), sowie später ausführlich in dieser Zeitschrift in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Dolmetsch, Franz und Correns[5]) mitgeteilt wurden. Vor allem aber soll gezeigt werden, daß sich verschiedene physikalische Tatsachen, die bei dem in den genannten Arbeiten vorgeschlagenen Modell zunächst nicht ohne Schwierigkeiten verständlich zu sein scheinen, doch zwanglos auf Grund unserer heutigen Erkenntnisse über das Verhalten der Moleküle erklären lassen, und daß wahrscheinlich für das Zustandekommen bevorzugter Größenverhältnisse der morphologischen Elemente beim Aufbau der Naturfaser allgemeine physikalische Tatsachen als verantwortlich zu betrachten sind.

Technische Anforderungen an gute Fasern.

Wir wollen uns im folgenden zunächst darüber klar werden, welche besonderen Anforderungen eine Faser von hohem Gebrauchswert offensichtlich erfüllen muß, um dann zu sehen, in welcher Weise die Natur bei dem Bau ihrer Fasern diesen Forderungen gerecht wird[6]).

Neben einer möglichst hohen Längsfestigkeit nebst angemessener Dehnung muß man auch eine gute Querfestigkeit verlangen[7]). Fasern werden im Gewebe sogar wesentlich öfter auf Biegung als auf Längszug beansprucht. Deshalb muß die Biegefähigkeit sehr stark ausgeprägt sein, und doch sollen die aufgetretenen Verformungen weitgehend reversibel bleiben, d. h. es sollen bei den Biegungen der Faser die Grenzen der reinen Elastizität möglichst nicht oder nur wenig überschritten werden. Gerade diese Forderungen — die Knickfestigkeits-, Knoten- und Schleifenfestigkeitsprüfungen bilden dafür ein gewisses Maß — sind offensichtlich nicht einfach zu erfüllen. Z. B. bei einem zylindrischen Gebilde, wie einem Draht, wird bei einer Biegungsbeanspruchung stets die eine Seite gestaucht, die andere gedehnt. Es ist an Hand von Fig. 1 klar zu ersehen, daß um so geringere Biegungen bei gleichem Biegungsradius schon zu einer Überschreitung der idealelastischen Grenzen führen, je dicker das Material ist. Von diesem Gesichtspunkt aus sollten Fasern sehr dünn gesponnen werden[8]).

Reiß- oder Scheuerfestigkeit, keine Voraussagen über den Verschleißwiderstand geben kann. Insbesondere zeigte eine große Reihe von umgefällten Zellulosefasern im Vergleich zu Baumwolle im Tragversuch einen überraschend hohen Gebrauchswert.

[4]) E. Franz, „Die Chemie" **56**, 11 (1943).

[5]) H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, Kolloid-Z. **106**, 174 (1944). Auch H. Dolmetsch, Kolloid-Z., dieses Heft S. 183.

[6]) Die Frage der meßtechnischen Erfassung des Gebrauchswertes hat sich als sehr schwierig erwiesen. Keineswegs genügen die technisch gut durchgebildeten und üblichen Prüfungen auf Reißfestigkeit usw. Auch die für Fasern heute als Ergänzung zu diesen Messungen vorgenommenen Prüfungen der Knotenfestigkeit, Schlingenfestigkeit, Knickbruchfestigkeit sind noch nicht ausreichend; H. Böhringer (l. c.) hat vor einiger Zeit diese Frage ausführlicher diskutiert und als Wesentliches dabei die Forderung gestellt, ganze Arbeitsdiagramme statt der Messung von Bruchwerten zu untersuchen. (Ähnlichkeit dieses Problems mit gewissen Fragen, die bei organischen Gläsern in der Beurteilung gewisser technisch wichtiger Eigenschaften auftreten, hat dort ebenfalls zu weiteren Betrachtungen, z. B. über die Verformungsarbeit statt der Fließkurven geführt. Hierzu die Arbeiten von W. Scheele und Mitarbeitern, Kolloid-Z. **103**, 1; **105**, 209 (1943); **108**, 44 (1944). Die Erfüllung obiger Forderungen ist zur Beurteilung einer Faser sicher sehr wichtig, doch bleibt weiterhin die Frage einer geeigneten Meßmethodik für Querfestigkeit und insbesondere die Untersuchung der mechanischen Ermüdung wesentlich. In dieser Richtung sind im Leipziger Physikalischen Institut verschiedene Versuche angelaufen, insbesondere im Hinblick auf die erstere Eigenschaft, über die in der Diskussion der 3. Forschungstagung des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes schon kurze Andeutungen veröffentlicht wurden (F. H. Müller, Beihefte zur Chemie Nr. 47, 49, 1943). Es wurden vor allem Scheuerversuche an Einzelfasern längs und quer unter möglichst definierten Bedingungen durchgeführt.

Eine streng quantitative und vor allem vollständige Aufstellung der bei einer guten Faser notwendig zu erfüllenden Bedingungen ist also bis heute noch nicht möglich. Die im Text zuammengestellten Forderungen beanspruchen ebenfalls keine unbedingte Vollständigkeit, wenngleich sie alle derzeit übersehbaren Bedingungen nach unserer Meinung enthalten sollten.

[7]) Siehe hierzu E. Franz, Die Chemie, Beihefte 47 (1943). Eine hohe Längsfestigkeit allein genügt nicht, sie muß, wie die Praxis gezeigt hat, mit einer ausreichenden Bruchdehnung gekoppelt sein. Leider hat sich gezeigt, daß die Herstellung einer hohen Längsfestigkeit durch besonders gute Orientierung, die relativ leicht zu verwirklichen ist, zwangsläufig mit einer starken Herabsetzung der Dehnung (vor allem des elastischen Anteils) und der Querfestigkeit verknüpft ist.

[8]) Bei vielen Fasern oder überhaupt wird es im wesentlichen nur bei der Herstellung des Gewebes auf derartig hohe Biegungen ankommen, die also wegen ihrer Einmaligkeit gegebenenfalls mehr oder

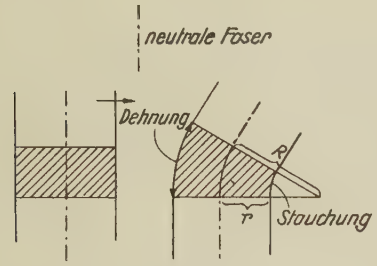


Fig. 1. Zur Biegung eines Zylinders. Die erforderliche (reversible) Dehnung bzw. Stauchung beträgt:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{R \pm r}{R} = 1 \pm \frac{R}{r}.$$

Ist für $\frac{\Delta l}{l}$ nur die Größe von einigen Prozenten zulässig $\left(\text{Metall: } \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{max} \sim 0{,}5\text{—}1 \text{ Proz.}\right)$, dann darf der Faserradius nur einige Prozente vom Biegeradius betragen. Bei den üblichen Beanspruchungen von Fasern können jedoch leicht bis zu 50 Proz. für $\frac{\Delta l}{l}$ in Frage kommen (Biegung einer Faser um die andere!).

Die Biegebeanspruchungen finden jedoch beim Gebrauch niemals in der Form statt, daß die Faser einmalig und dann sehr stark verformt wird. Vielmehr besteht die normale Beanspruchung darin, daß eine Biegung zwar meist in geringeren Grenzen, dafür jedoch häufig wiederholt vor sich geht. Die Faser muß also derartige Biegungen und Rückbiegungen möglichst oft erlauben, ohne daß irreversible, z. B. plastische Änderungen in ihrer Struktur stattfinden[9]).

Tabelle I. Knickbruchfestigkeit gemessen mit Knickbruchfestigkeitsprüfer nach E. Franz und H. J. Henning.

Perlon über 250000, Wolle 150000, Seide 76000, Baumwolle 64000, Zellwolle 6800.

Ein gewisses Maß für eine solche periodische Beanspruchung stellt die Knickbruchfestigkeit dar. Vorstehende Tabelle I[10]) zeigt eine ganz überlegene Knickbruchfestigkeit für Perlon, zumal die Messungen wegen ihrer langen Dauer bei der genannten Zahl abgebrochen wurden und die Werte aller Voraussicht nach noch weit darüber hinaus liegen. Die Unterschiede zwischen Baumwolle und Zellwolle sind wesentlich auch auf die bandförmige Gestalt der ersteren zurückzuführen. Bei bändchenförmig gefällten Zellulosefasern ergeben sich nämlich etwa die gleichen Knickbruchfestigkeiten wie bei Baumwolle. Wir kommen hierauf noch zurück[11]).

Bei normal elastischem Material, wie z. B. bei Silikatglas, finden bei den vorkommenden Biegeradien sicher Beanspruchungen über die Elastizitätsgrenze hinaus statt. Es bestehen zwar noch keine näheren Untersuchungen darüber, welche Mindestbiegefähigkeit für derartig periodische Beanspruchungen eine gute Faser besitzen sollte. Doch ist soviel klar, daß der Biegeradius[12]) so klein ist, daß bei normal elastischem Material unbedingt eine Beanspruchung über die Elastizitätsgrenze hinaus wiederholt stattfinden wird. Selbst Drähte aus Metall (in Form von Haardrähten), einem Material von bekanntlich besonders hoher Elastizität verbunden mit großer Duktilität, werden verändert werden. Es treten Kaltverfestigungen des Gefüges ein, d. h. durch Gleitungen nach bestimmten Gitterebenen verkleinern sich die Kristallblöcke, und es entstehen verborgene Spannungen, die das Gefüge versteifen. Metallische Gewebe und Glasgespinste brechen also, wenn sie wiederholt stärker geknittert werden. Aber auch bei organischen Gläsern wird die dauernd wiederholte Verformung, wenn sie nicht mehr rein elastisch verläuft, zu Veränderungen in den mechanischen Werten führen. So erhebt sich zwangsläufig die Frage, ob überhaupt und durch welche Bauprinzipien derartige Biegebeanspruchungen sich ohne Strukturveränderungen erzielen lassen.

Die beiden bisher herausgestellten Bedingungen einer möglichst großen Längsfestigkeit

---

weniger irreversibel sein dürfen — man erkennt übrigens hierbei, wie wesentlich die geforderte hohe Dehnung ist! — Die weitere Beanspruchung des Gewebes beim Gebrauch führt dann mehr zu periodischen und viel geringeren Beanspruchungen (siehe E. Franz und Henning [Sonderdruck der Leipziger Wollkämmerei] sowie E. Franz, Die Chemie, loc. cit.), die aber vor allem bei dicken Einzelfasern oft noch die normalerweise für feste Stoffe gültige reversible elastische Grenze überschreiten dürften. Vor allem an den Stoffkanten dürfte dies der Fall sein, so daß dort, natürlich unter Hinzunahme der gleichzeitigen Scheuerwirkung, stets die ersten Zerstörungen an Kleidungsstücken auftreten. Besonders erinnert sei hierbei an das umfangreiche mikrophotographische Material von E. Franz, Beihefte 47, loc. cit.

[9]) Diese Forderung nach Untersuchungsmethoden, die periodische Belastungen mit kleineren Amplituden verwenden, wurde ebenfalls schon einmal verschiedentlich anläßlich der dritten Diskussionstagung des ZKR. in Weimar gestellt (F. H. Müller, S. 7); siehe auch E. Franz und Henning, Melliands Textilber. und E. Franz, loc. cit.

[10]) Versuchsbedingungen: Knickwinkel 180°, Knickgeschwindigkeit 200 Knickphasen/Min., Vorspanngewicht 1,5 kg/mm, Freie Einspannlänge 10 mm. Vgl. H. Böhringer, Forschungsberichte des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H. **1941**, 6, 8, 212.

[11]) Es zeigt sich also, wie ausschlaggebend außer reinen Materialeigenschaften andere Parameter, z. B. die Fasergestalt, bei der Prüfung dieser Fragen in die Ergebnisse eingehen können.

[12]) Die geforderten Biegungen sind im Gewebe wohl nicht gerade so scharf, daß eine Faser um die andere herumgewickelt werden muß, doch wird sie immerhin sehr hoch sein (vgl. Fußnote 8).

mit größerer elastischen Dehnung bei ausgeprägter Widerstandsfähigkeit gegenüber sich oft wiederholenden Biegungen sind jedoch nicht die einzigen, die eine gute Textilfaser erfüllen muß. Diese mechanischen Eigenschaften müssen nämlich weitgehend erhalten bleiben, auch wenn die Faser mit Wasser oder Wasserdampf in Berührung kommt[13]). Dabei ist es zumeist nicht erwünscht, daß diese Bedingung einfach dadurch gelöst wird, daß die Faser nicht quillt[14]). Die hygienische Frage der Bekleidung fordert nämlich einen gewissen Wasserhaushalt, bei dem sogar der exotherme bzw. endotherme Charakter für die spezielle Brauchbarkeit der Textilfaser eine ausschlaggebende Rolle spielt[15]). Nicht zu vergessen aber sind die weiteren Forderungen, die Textilfasern im Hinblick auf thermische Beanspruchungen, sogar in Kombination mit Quellung, erfüllen müssen[16]). Diese Beanspruchungen bestehen nicht allein darin, daß Fasern Temperaturen von bestimmter Höhe ohne chemische Zersetzung aushalten sollen, sondern daß sie bei höheren Temperaturen nicht schrumpfen[17]). Wesentlich subtiler sogar noch sind diejenigen Bedingungen, die man an thermische und Quellungseigenschaften stellen muß, vor allem an erstere, will man ein Fasermaterial erhalten, das bestimmte Bügeleigenschaften besitzt, z. B. ein solches, in dem Bügelfalten sehr gut erhalten bleiben. Ein solches Material muß bei höheren Temperaturen in Kombination mit Feuchtigkeit wenigstens teilweise plastische Verformungsvorgänge gestatten, die zu bei geringeren Temperaturen und beliebiger Luftfeuchtigkeit stabil eingefrorenen Ordnungszuständen[18]) führen.

Nicht zu vernachlässigen ist die chemische Widerstandsfähigkeit, insbesondere eine hohe Resistenz gegen die Einflüsse des Lichtes, gegen sauren Schweiß sowie gegen kochende, verdünnte alkalische Lösungen während des Wäschevorganges. Es konnte beobachtet werden, daß in dieser Beziehung die umgefällten Zellulosefasern unter Umständen Vorteile gegenüber Baumwolle aufweisen, durch die zu einem Teil der verhältnismäßig hohe Gebrauchswert der ersteren erklärt wird.

Zusammengefaßt sind also im wesentlichen folgende Forderungen zu erfüllen:

1. Möglichst große Längsfestigkeit,
2. bei gleichzeitig möglichst hoher elastischer Dehnung und
3. möglichst guter, weitgehend reversibler Biegsamkeit (Querfestigkeit),
4. die Erhaltung dieser genannten mechanischen Eigenschaften über einen weiten Temperaturbereich und für beliebige Feuchtigkeit,
5. einen gewissen Quellungshaushalt,
6. eine einfrierbare Verformung bei hohen Temperaturen und Feuchtigkeit,
7. eine chemische Widerstandsfähigkeit.

Wir wollen nun im nächsten Abschnitt sehen, welche Prinzipien aus diesen Forderungen für das Material und für den Aufbau der Fasern im einzelnen folgen.

[13]) Die Erfassung dieser Eigenschaften geschieht durch die relativen Naßwerte.

[14]) Dies ist z. B. bei der in Fußnote 1 genannten synthetischen Faser der Fall. Nur Perlon hat von den genannten Fasern nach neueren Messungen von Elöd [Melliands Textilber. **25** (1944)] an Igamiden Wasseraufnahmen bis zu 5 Proz.

[15]) Man beachte z. B. die unterschiedlichen Kurven für die integralen Quellungswärmen von Baumwolle und Wolle (Fig. 2). Hierzu auch: Untersuchungen des Finsen-Laboratoriums (Dänemark) über wärmeisolierende Eigenschaften von Kleidungsstoffen. Zellwolle u. Kunstseide **2**, 160 (1944).

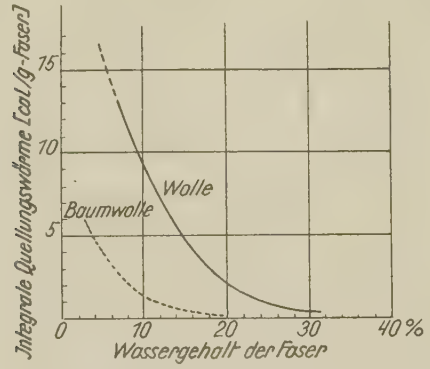


Fig. 2. Integrale Quellungswärme.

[16]) Beanspruchungen, wie sie z. B. beim Plätten und, thermisch in weniger starkem Maße, beim Heißwaschen und Kochen auftreten.

[17]) So schrumpfen Styroflexseide und gereckte PeCe-Faser bei ca. 80 Grad. Aber nicht nur diese Längenänderungen, bei der sich Faserstücke bis auf 10 Proz. des Ausgangswertes zusammenziehen können, sind völlig indiskutabel, es führen vielmehr schon viel geringere Längsänderungen in der Höhe von einigen Prozenten, wie sie bei anderen Fasern wie Zellulosen vorkommen, zu wesentlichen Schwierigkeiten, sogar bei Naturwolle als Folge unsachgemäßer, d. h. besonders unvorsichtiger Behandlung (Eingehen der Wäsche). In gleicher Weise und mit den gleichen physikalischen Ursachen zusammenhängend wirkt sich eine Plastizität beim Waschen und Kochen aus (Verzerrung der Wäsche, möglich z. B. bei hochverstreckten Natur- und Kunstfasern).

[18]) Das Material muß also eine gewisse Heiß-Naß-Prägefähigkeit besitzen. Eine genauere Diskussion steht noch aus. (Erwähnt in einem Vortrag von F. H. Müller, gehalten am 20. Mai 1943 in Dresden.) Das Material soll oberhalb einer gewissen Temperatur bei mäßiger Feuchtigkeit teilweise plastisch sein, unterhalb dieser bei beliebiger Feuchte rein elastisches Verhalten zeigen, Forderungen, die sehr schwer erfüllbar sind und sich teilweise widersprechen.

Prinzipielle Aufbaumöglichkeiten guter Fasern.

Wenn wir von den Erfahrungen über bisher bekanntes Fasermaterial ausgehen, so finden wir als wichtigstes Grundprinzip, daß wirklich gute Fasern sich nur aus Substanzen aufbauen lassen, die Fadenmoleküle besitzen[19]). Wohl kann man Fäden auch aus beliebigen anderen glasigen Stoffen erzeugen, hervorragende textile Eigenschaften besitzen diese Stoffe jedoch kaum[20]). So sind Fäden z. B. aus Zucker vollkommen spröde. Fäden aus Glas haben zwar wegen der hohen Kohäsionskräfte zwischen den Silizium-Sauerstoff-Ketten erhebliche Festigkeiten, doch bedingt die niedrige Elastizitätsgrenze relativ schlechte Eigenschaften in bezug auf stärkere Biegebeanspruchung[21]). Wir können uns also im weiteren in unseren Betrachtungen auf Substanzen beschränken, die man unter dem Begriff Linearkolloide zusammenfaßt.

Quervernetzungen dürfen nur in geringem Maße auftreten. Gibt man z. B. bei der Kondensation von Dikarbonsäuren und Diaminen zu Polyamiden multivalente Verbindungen in höherem Maße zu, so bilden sich völlig spröde Fasern. Ähnlich wird für Zellulosefasern durch den Einbau größerer Mengen von Formaldehyd wohl die Quellbarkeit vermindert, jedoch sinkt gleichzeitig die Dehnung sowie insbesondere die Schlingen- und Knickbruchfestigkeit unter jedes erträgliche Maß[22]).

Unter den langkettigen Substanzen scheidet jedoch ein großer Teil sofort wieder aus, dadurch, daß er infolge der geringen Kohäsion zwischen den Kettenmolekülen kautschukelastischen oder hochelastischen Charakter besitzt (Kautschuk und alle ähnlichen Substanzen). Andere organische Gläser, z. B. das Polystyrol, scheiden außer für Spezialzwecke ebenfalls aus, weil sie schon bei zu niedrigen Temperaturen in einen hochelastischen Zustand übergehen[23]).

Man könnte zwar, wegen der Forderungen hoher Biegsamkeit, glauben, daß gerade die Substanzen mit relativ stärkerer elastischer Verformbarkeit, eben Substanzen wie Acronale, weichgemachte Polyvinylchloride und deren Mischpolymerisate für Fasern zum Aufbau brauchbar wären. Wohl würde man eine hohe Biegsamkeit und eine gute Dehnbarkeit erreichen, doch ergäben diese Substanzen keineswegs eine ausreichende Festigkeit und vor allem keine genügende Längsstabilität. So bleiben als für den Faseraufbau brauchbare Substanzen nach unserer heutigen Kenntnis nur diejenigen Linearkolloide übrig, die teilweise kristalline Bereiche besitzen. Zu ihnen gehören z. B. einerseits die Eiweißsubstanzen, andererseits Zellulosen mit einem Teil ihrer Derivate. Das Bauprinzip ist dabei das folgende: Der feste Charakter und die Längsstabilität (gegenüber z. B. der leichten Dehnbarkeit um viele Prozente auf ein mehrfaches der Ausgangslänge, z. B. bei Kautschuk) wird durch die zahlreichen kleinen mehr oder weniger gut kristallisierten Blöcke erzielt, die dann durch amorphe Bereiche mit allerdings ziemlich stark plastischen Eigenschaften verbunden sind[24]).

[19]) Diese Forderung wurde schon sehr früh ausgesprochen im Zusammenhang mit der Fadenentstehung, diskutiert z. B. auch bei F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 123 (1941): Es tritt hier ein in der Natur oft zu beobachtendes Prinzip der Hierarchie der Gestalten zutage: Die Gestalt der molekularen Bausteine stimmt überein mit der Makroform. Hierzu K. L. Wolf, Theor. Chemie (Leipzig 1941); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1941); E. Franz, Die Chemie.

[20]) Man vergleiche hierzu die ausgedehnten Untersuchungen von H. Erbring über Fadenziehvermögen verschiedener Stoffe. [Kolloid-Beih. **44**, 171 (1936).] Ein offensichtlicher und sehr interessanter Zusammenhang besteht zu gewissen Assoziationskräften. Das Fadenziehvermögen ist also eine notwendige, aber nicht eine hinreichende Vorbedingung für die Eignung einer Substanz zur Herstellung textiler Fasern.

[21]) Auch organische Gläser wie eben z. B. Polystyrol und die Polyamide geben zunächst unbrauchbare, viel zu spröde Fasergebilde, die erst durch eine Verstreckung einigermaßen brauchbare (Styroflexseide) bzw. extrem gute (Nylon, Perlon) Eigenschaften erhalten können. Immerhin haben alle diese Stoffe schon Kettenmoleküle. — Sphärokolloide, wie z. B. Phenoplaste, ergeben keine Fasern. — Sogar das Fadenziehen bzw. die faserbildenden Eigenschaften von Schwefel und Selen werden dem Vorhandensein von kettenförmig besonders eng verkoppelten Atomen zugeschrieben. Auch beim Quarzglas und beim Glas spielen vielleicht die SiO_2 bzw. die SiO_4-Tetraederketten eine gewisse Rolle. Und in anorganischen Fasern wie den Asbesten, den Serpentinen usw. sind faserige Struktureigenheiten ebenfalls vorhanden. Also herrscht auch hier die Hierarchie der Gestalten [siehe auch Ostwald, Kolloid-Z. **102**, 35, 181 (1943).]

[22]) So kann die Quellbarkeit durch den Einbau bivalenter Verbindungen leicht auf 50 Proz. verringert werden, während die Naßfestigkeit keineswegs dementsprechend besser wird. Es zeigt sich hier deutlich, wie nicht allein koordinative Kräfte, nämlich das Hauptvalenzbindungsschema und die assoziative Verkopplung der Ketten maßgebend sind, sondern übermolekulare Struktureigenheiten, z. B. die Spiralstruktur, einen maßgebenden Einfluß ausüben.

[23]) Vgl. etwa den Aufsatz von F. H. Müller, dieses Heft, in dem neben der Einteilung der Hochmolekularen gemäß ihres Hauptvalenzverkettungstypes eine neue Systematik auf Grund der Assoziationstypen vorgeschlagen und behandelt wird.

[24]) Bei tiefen Temperaturen oder teilweise auch bei normalen Temperaturen, aber bei extremster Trocknung „frieren" diese Bereiche ein. Sie verhalten sich dann ähnlich spröde wie andere organische Gläser z. B. Polystyrol. Bei sinkender Temperatur steigt der *E*-Modul auf ein Vielfaches, das Fließvermögen sinkt stark ab. Werden deshalb Zellulosefasern bei tiefen Temperaturen oder in extremstem Vakuum

Die Forderung hoher reversibler Biegsamkeiten bei gleichzeitiger Lösungsstabilität erzwingt also gleichsam den Charakter des Faserbaumaterials als Mischsubstanz aus kristallinen und amorphen Anteilen[25]).

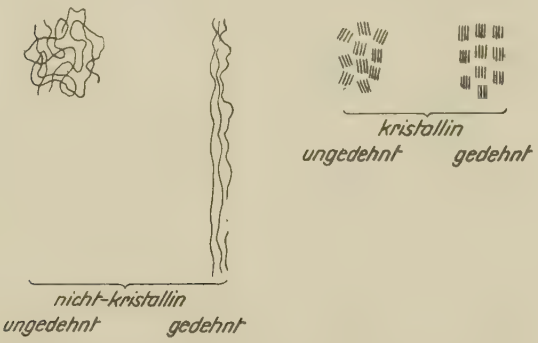


Fig. 3. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Dehnbarkeiten von amorphen und amorphkristallinen Mischstrukturen.

Auch bei der besten synthetischen Faser, der Polyamidfaser, ist dieses Mischprinzip, wenn auch auf andere Weise, erfüllt. Das Polyamid ist wahrscheinlich sogar größtenteils kristallin. Eine besondere Eigenart, die in gleicher Richtung wirkt, kann bei dieser Substanzgruppe jedoch

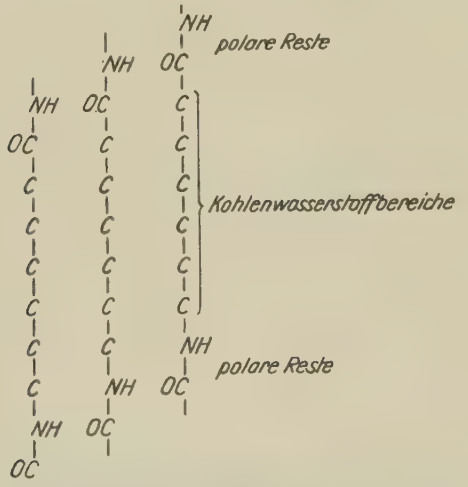


Fig. 4. Molekularkristalline Mischstruktur von Polyamiden. Diese Teile sind infolge des reinen Kohlenwasserstoffcharakters leichter aufschmelzbar bzw. leichter durch Zug deformierbar, auch wenn sie an sich im Kristallverband stehen. Damit erhält der einzelne Kristallit eine gewisse größere Deformierbarkeit, eventuell auch ein Gleitvermögen (Broser—Goldstein—Krüger, Koll.-Z. l. c.). Der feste Verband in den Ebenen mit CO- und NH-Gruppen sorgt andererseits dafür, daß auch nach solchen Deformationen die zusammengehörigen Kohlenwasserstoffketten so nahe beieinander bleiben, daß sie sich leicht wieder zum Kristall regenerieren können.

mechanisch beansprucht, so erleiden sie durch innere Risse eine erhebliche Schädigung. (Nach unveröffentlichten eigenen Versuchen.)

[25]) Es kann dabei noch nicht entschieden werden, ob kristalline und amorphe Bereiche aus dem gleichen Material bestehen müssen oder als „Gelenke" auch Fremdhäute und -substanzen eingebaut werden können [siehe auch Dolmetsch, Kolloid-Z. **108**, 183 (1944)].

zusätzlich die Tatsache sein, daß im Aufbau der einzelnen Kette Stellen stärkster Nebenvalenzkräfte mit Kettenteilen von Kohlenwasserstoffcharakter abwechseln. So besitzt im Falle des Polyamids vermutlich nicht nur der zwischenkristalline Anteil, sondern jeder einzelne Kristallbereich schon gewissermaßen einen kristallin-amorphen Mischcharakter und damit eine gewisse stärkere Biegsamkeit[26]).

Eine vollständige, gleichmäßige Kristallinität des Materials ist offensichtlich unzweckmäßig, da eine solche zu eben derselben Starrheit und Sprödigkeit der Fasern führen würde, wie wir sie z. B. bei Asbestfasern finden[27]). Andererseits würde bei rein amorph gebauten Fasern, um genügend Steifigkeit zu haben, die Gebrauchstemperatur so tief unter dem Einfrierintervall liegen müssen, daß der spröde Harz- oder Glaszustand zutage tritt, wie bei Glas- oder Quarzfasern, bzw. bei der Polystyrol-Faser (unverstreckt). (Man denke an Zuckerfäden usw.) Erst eine Mischstruktur kristallin-amorph gibt also günstige textile Fasern.

Der eben diskutierte Strukturcharakter der Substanz im allgemeinen, aus der die Faser besteht, ist jedoch keineswegs die einzige entscheidende Komponente für die Tatsache günstiger textiler Eigenschaften. Gleichermaßen wichtig ist, in welcher Weise, insbesondere in welcher Anordnung und Verknüpfung die kristallinen Bereiche nebst ihren Zwischengebieten sich zur Faser zusammensetzen, d. h.: der Ordnungszustand oder die morphologische Struktur. Darüber hinaus können sogar makroskopische Eigenschaften wie die der äußeren Gestalt der einzelnen Faser weitere wesentlich ausschlaggebende Vergünstigungen bringen. So besitzen z. B. gewisse Naturfasern Bändchenform. Bei Biegebeanspruchungen wird ein solches Bändchen stets eine Lage einnehmen, daß es dieser mit seiner Schmalseite folgen kann und damit wird die Verformung des eigentlichen Materials wesentlich geringfügiger sein als bei einer vollen Rundfaser. In gleicher Weise wirkt sich die Form eines zu-

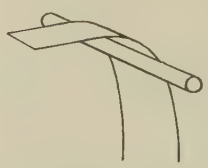


Fig. 5. Das „Legen" eines Bändchens bei Biegebeanspruchung.

[26]) Siehe hierzu ebenfalls Diskussion der ZKR.-Tagung Weimar, Beihefte Chemie Nr. 47, 7 (1943), F. H. Müller. Andererseits deuten die von K. Heß und H. Kiessig [Z. physik. Chem. **193** (1944)] gefundenen Perioden mit 74 Å bei ε-Aminokapronsäure ebenfalls auf einen Wechsel von gut zu weniger gut geordnet hin.

[27]) Vergleiche Fußnote 24. Ferner noch: dieses Heft S. 228. Asbestfasern sind extrem dünn!

sammengefallenen Schlauches (Faser mit Lumen) aus. Diese beiden Gestaltungsmöglichkeiten kann man gut technisch nachbilden und hat es auch getan[28]).

Im übrigen aber ist der Spinnvorgang, wie er bei der normalen Kunstfaser sowohl auf Eiweiß- als auch auf Zellulosebasis stattfindet, ein Prozeß, bei dem außer einer gewissen statistischen Längsausrichtung der Kristallite und der Ketten kein besonderer Ordnungszustand erzeugt wird. Wohl wird die Außenschicht der Faser, die mit dem Fällungsbad zuerst in Berührung kommt, schneller koagulieren und bei einer häufig gleichzeitig angelegten Verstreckung höher orientiert als der Kern. Wenn auch das Farbstoffaufnahmevermögen sowie manche physikalischen Eigenschaften beeinflußt werden, so bleibt doch die Gesamtfaser, die man künstlich schaffen kann, in ihrem Aufbau wenig differenziert. Im Gegensatz hierzu besitzen die Naturfasern, wie uns die zahlreichen morphologischen Untersuchungen zeigen, eine sehr viel weitergehende höhere Organisation in der Anordnung der Strukturelemente[29]), und gerade diese Anordnung ist für den Gebrauchswert und eine Reihe überlegener Eigenschaften der Naturfaser gegenüber den synthetischen offenbar von ganz ausschlaggebender Bedeutung, wie des öfteren schon ausgeführt worden ist[30]). Auch bei der Wolle ist eine derartige Überstruktur schon bekannt[31]). Das Prinzip hierbei ist eine Ineinanderschachtelung von schlauchartigen, verschieden stark und gut ausgerichteten Bereichen mit verschiedenen elastischen und plastischen Eigenschaften[32]). Der gute Gebrauchswert der Naturseide wird wahrscheinlich wesentlich auf der Tatsache beruhen, daß diese aus mehreren Fasern mit sehr geringem Titer, in denen die Moleküle im übrigen sehr weitgehend ausgerichtet sind, besteht[33]).

Auch die synthetischen und halbsynthetischen Fasern, die also nicht eine spezielle Morphologie wie die Zellulosefasern zeigen, besitzen noch gewisse Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, die engstens mit der Verschiedenheit in der Größe und Art der mittleren statistischen, durch den Spinnprozeß erreichten Ordnung verbunden ist. Je nach Koagulationsgeschwindigkeit und je nach Durchführung des Verstreckungsvorganges kann man verschiedenste Ordnungstypen erhalten. So läßt sich eine strukturorientierte Außenschicht und ein weniger gut orientierter Kern erzielen, wenn die Koagulation schnell geführt wird. Auch ist der Orientierungsgrad insgesamt durch geringe oder starke Verstreckung in weiten Grenzen variabel[34]). Eine Verstreckung der noch unzersetzten Faser und anschließende langsame Fällung ergibt eine annähernd gleichmäßige Ordnung über den gesamten Faserquerschnitt.

Eine hohe Orientierung, d. h. eine starke Verstreckung, führt zu hoher Längsfestigkeit. Da mit einer solchen guten Orientierung jedoch die Verstreckungsreserven der molekularen Netzsysteme vorweggenommen sind, zeigen hochverstreckte Fasern meist stark verminderte Dehnung [siehe [35]) und [36]), Fig. 6]. Gegenüber

[28]) Auf die Erhöhung der Knickbruchfestigkeit durch Anwendung der „Biege"struktur wurde bereits in einer von E. Franz mit Staudinger und Sorkin veröffentlichten Arbeit (Melliands Textilber. **18**, 681, 1937) hingewiesen. Außerdem sei an die verschiedenen Verfahren zum Herstellen von Hohlfasern, z. B. das neue mehrfach beschriebene Kelheimer Verfahren, erinnert.

[29]) Einzelheiten über diese Struktur bei Zellulose wurden erstmalig bei Schwendener: „Das mechanische Prinzip im anatomischen Bau der Monokotylen" mit vergleichenden Ausblicken auf die übrigen Pflanzenklassen beschrieben. Später hat sich C. Correns zur Kenntnis der inneren Struktur der vegetabilischen Zellmembranen geäußert (Jb. wiss. Bot. **23**, 254, 1891); vergleiche ferner: Lüdtke, Ann. **456**, 201, 465 (1928); E. Franz, Chemie **56**, 113 (1943); Runkel, Mitteilungen des Reichsinstitutes für ausländische Forstwirtschaft: „Über die Baumechanik der Zellgewebe und Membranen der Pflanzen und ihre Bedeutung für die Eigenschaften künstlicher Zellwandgefüge (Papiere)". Mitteilungen des Reichsinstitutes für ausländische und koloniale Forstwirtschaft **1944**, Nr. 4 u. a.; Schramek, Zellulosechem. **19**, 93 (1941); E. Franz, F. H. Müller und L. Wallner, Zellwolle, Kunstseide, Seide **47**, 407 (1942). Vergleichende Untersuchungen an Faserstrukturen; E. Franz, E. Schiebold und L. Wallner, Übermikroskopische Beiträge zur Morphologie der Zellulose, Beih. **47**, zur Zeitschrift der VDCH, S. 114. Für den morphologischen Aufbau der Wolle sei insbesondere an die Arbeit von Reumuth, Melliands Textilber. **1943**, Nr. 1, sowie an Veröffentlichungen von Elöd, Zahn und Novotny erinnert.

[30]) E. Franz, loc. cit., zuletzt bei Lauer, vgl. [3]).

[31]) Wolle, siehe Fußnote 29.

[32]) Siehe hierzu auch E. Lehmann, Kolloid-Z. **108**, 6 (1944).

[33]) Über die Struktur der Naturseide und ihre dynamometrischen Eigenschaften. W. Scheele, Seidenbauforschung II.

[34]) Erinnert sei an die stark verstreckten „Hochnaßfesttypen", die sich in letzter Zeit für Spezialzwecke gut bewährt haben.

[35]) Die stark zurückgehende Bruchdehnung und die damit gekoppelte geringere Querfestigkeit jedoch setzt den Gebrauchswert wesentlich herab. Man hat eine Zeitlang diese Züchtung der Kunstfaser auf höchste Festigkeiten für technisch besonders günstig erachtet.

[36]) Eine gegebene Netzstruktur führt bei hoher Anfangsorientierung zwangsläufig zu geringen maximalen Dehnungen bis zum Bruch. Ein wenig orientiertes Netz dagegen besitzt eine starke Dehnungsreserve. Dieser reziproke Zusammenhang ist für Kunstfasern schon länger bekannt. E. Franz, loc. cit.

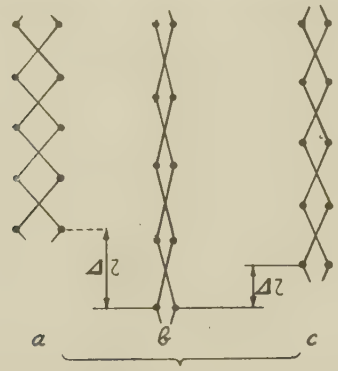


Fig. 6. Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs von Orientierung und maximaler Dehnbarkeit. Das unorientierte Modell a gestattet bis zum Zustand b eine größere Dehnung Δl als das zum Teil schon orientierte Modell c.

Biegebeanspruchungen sind hierdurch ebenfalls die Voraussetzungen ungünstiger.

Wesentlich für den wahren Gebrauchswert ist ebenso die Formbeständigkeit. Im wässerigen Medium, begünstigt durch höhere Temperaturen und alkalischen Bereich, werden insbesondere beim Vorliegen von starken inneren Spannungen[37]) Schrumpfungen eintreten. So kann durch die im Regen oder stärker bei dem Waschevorgang stattfindende Schrumpfung Kleidung, insbesondere aus Wolle oder Kunstseide, unbrauchbar werden. Auch diese Erkenntnisse werden neuerdings berücksichtigt für die Fasererzeugung[38]).

H. Mark[39]) hat vorgeschlagen, daß eine ideale Faser am besten so gebaut sein sollte, daß ein höchstorientierter Kern schlauchartig von immer weniger orientierten Außenhäuten umgeben sei. Eine derartige Anordnung würde in der Tat Biegebeanspruchungen weitaus am besten folgen können. Jedoch würde man eine reversible Verformung bei Biegungen auf diese Weise auch noch nicht erreichen. Die Schwierigkeit bei den halbsynthetischen Fasern beruht eben immer wieder darauf, daß durch die Biegebeanspruchungen die äußeren Teile weit über die rein elastischen Verformungsmöglichkeiten hinaus mechanisch beansprucht werden müssen.

In der nativen Zellulose sind Überbeanspruchungen dadurch vermieden, daß die Moleküle in spiralartigem Bündelaufbau zylinderförmige ineinandergesteckte Schichten darstellen. Die einzelnen Kristallbündel, Fibrillen, können dabei sehr gut geordnet sein. Es genügen relativ geringfügige amorphe Zwischenbereiche, um eine hohe Biegeverformbarkeit der Gesamtfaser zu erhalten. Eine Zellulosefaser verhält sich also, auch wenn sie nicht bändchenförmig aufgebaut ist, zu einer synthetischen Faser etwa wie eine geflochtene Litze zu einem massiven Draht. Wir wissen sogar aus Messungen, daß die Steigung der spiraligen Anordnung in unmittelbarem Zusammenhang mit der Dehnung steht[40]), und vermuten, daß ein paralleles Verhalten zu Meßwerten, für die die Biegsamkeit ausschlaggebend ist, z. B. mit der Knickbruchfestigkeit feststellbar ist.

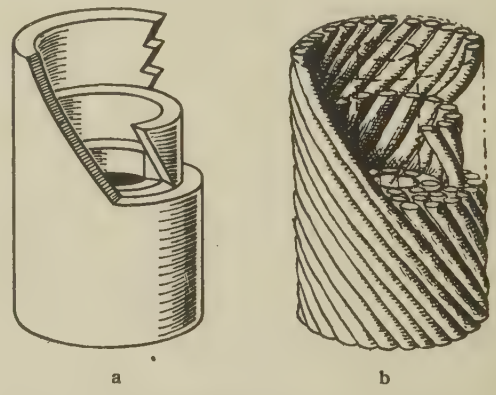


Fig. 7. Schematische Andeutung der zylindrischen Lamellenstruktur in einer Holz- bzw. Zellulosefaser (a) und der Lage der Fibrillen (b).

Die Überordnung der nativen Zellulosefaser gestattet also, mit wesentlich geringerem amorphen Anteil auszukommen, da bei Biegebeanspruchungen die zylindrischen Schichten in gewissem Umfang übereinander gleiten können. Dabei können sich die Spiralen in ihrer Ganghöhe etwas erweitern und verengen und auf diese Weise eine erhebliche und nicht mehr mit irreversiblen Verformungen verbundene Nachgiebigkeit zeigen. So gestattet der komplizierte morphologische Bau der nativen Zellulosefaser die Erfüllung der drei mechanischen Bedingungen einer großen Längsfestigkeit, einer hohen reversiblen Biegefähigkeit und einer großen elastischen Dehnung.

[37]) Sogenannte eingefrorene Spannungen, die meist in periodischen Quell- und Entquellungsvorgängen wieder ausgeglichen werden können. Hierfür sprechen Eigenschaftsänderungen von Fasern, wie man sie nach häufig wiederholten Quellungsprozessen feststellen kann [Hubert, Kolloid-Z. **98**, 173 (1942), eigene Untersuchungen F. H. Müller]. In diesem Zusammenhange müssen auch die Untersuchungen über Längsquellungen von Einzelfasern in Wasser und Laugen von W. Weltzien, K. Windeck-Schulze, Beih. zur Chemie **47**, 51 (1943), daselbst weitere Literatur, genannt werden.

[38]) So wurde von H. Görg, Angew. Chem. **54**, 364 (1941), eine Faser in besonderem Verfahren, d. h. unter mehrfacher Verformung in verschiedenen Bädern in Versuchsfertigung durchgeführt, die besondere Eigenschaften aufweist.

[39]) H. Mark, Chimie et Industrie **31**, Nr. 4 bis 183 (1934).

[40]) Zusammenstellung bei E. Franz, Die Chemie l. c., Tabelle VII.

Noch wesentlicher treten die Vorteile dieser Überordnung in Erscheinung, wenn man das Verhalten der verschiedenen Fasern bei Quellung betrachtet, und zwar haben wir hierbei zwei ganz verschiedene Einflüsse in Betracht zu ziehen. In erster Näherung können wir nämlich annehmen, daß die kristallinen Teile weniger, zum mindestens anders, an der Wasseraufnahme beteiligt sind[41]). Das reversibel gebundene Wasser wird sich also im wesentlichen auf die amorphen Bereiche, und gegebenenfalls auf interkristalline Räume, verteilen. In den amorphen Bereichen wirkt es genau so wie eine Erweichung durch erhöhte Temperatur. Es führt zu erhöhter Plastizität und unter Umständen zur Möglichkeit des Fließens durch Abgleiten der Ketten voneinander. Es ist somit klar, daß auch hier die Naturfaser mit ihren geringeren amorphen Anteilen gegenüber der statistisch gebildeten Kunstfaser mit viel amorphen Gebieten bevorzugt sein muß[42]). Darüber hinaus besitzt aber die Naturfaser noch den Vorteil eines durch zwischenmolekulare Kräfte besonders stark verkoppelten Gittertyps, des nativen Gitters[43]). Dieses Gitter kann durch Wasser allein nicht gelockert werden, im Gegensatz zu dem Hydratzellulosegitter der Kunstfaser, bei dem sichtlich eine Verkleinerung der kristallinen zugunsten einer Vergrößerung der amorphen Bereiche bei der Quellung stattfindet[44]). Es ist somit verständlich, daß die Naßfestigkeitswerte bei Kunstfasern erheblich niedriger sind als die Trockenfestigkeitswerte.

Es bleibt jedoch noch nicht vollständig geklärt, wieso bei Baumwolle sogar eine gewisse Erhöhung der Naßfestigkeit gegenüber der Trockenfestigkeit vorhanden sein kann[45]). E. Franz nimmt an, daß durch die Wasseraufnahme eine gegenseitige Verkeilung der Spiralgänge stattfindet[46]). Hierfür spricht insbesondere die geringe Naßfestigkeit der unreifen und somit noch ungedrehten Baumwollfaser gegenüber der gereiften. Eine weitere Bestätigung ist die mit wachsender Drehung ansteigende Naßfestigkeit von Baumwollgarnen. Wenn auch Lauer, loc. cit., diesen Tatsachen die gänzlich andersgearteten Verhältnisse in organischen Lösungsmitteln entgegenstellt, so werden die von E. Franz mitgeteilten Befunde weder durch die experimentellen Unterlagen, noch durch die Deutungsversuche Lauers (über den Quellungsmechanismus) berührt. Wenn Lauer insbesondere bei stark polaren Verbindungen wie Eisessig ganz andere Verhältnisse als bei Wasser findet, so dürften durch erstere vor allem die weiter oben berührten Bindungsverhältnisse des nativen Gitters erheblich abgewandelt werden[47]).

Neben der Verteilung kann man auch daran denken, daß die Steighöhe der zylindrischen Schichten durch die Quellung etwas verändert wird. Schließlich wäre eine weitere Erklärungsmöglichkeit auch die, daß durch die Gegenwart des Quellwassers die Wirkung von etwaigen Fehlbaustellen durch Erleichterung von Platzwechseln an den betreffenden Stellen herabgesetzt und hierdurch der statistisch bedingte Reißprozeß zu-

[41]) Man vergleiche hierzu E. Schiebold, dieses und in den nächsten Heften. Nach den dort gebrachten Diskussionen über Zellulosegitter könnten zwar einzelne Wassermoleküle auch in das sehr feste native Gitter eindringen, und zwar bis zu $^1/_2$—1 Molekül pro Glukoserest. Die Bindung ist jedoch außerordentlich fest, so daß derart eingebautes Wasser wahrscheinlich nicht ohne Zerstörung des Gitters entfernt werden kann. Diese unterschiedliche Bindung von Wasser in der Zellulose hängt engstens mit der Unterscheidung in durch Solvatation und durch Quellung gebundenes Wasser zusammen. Man könnte vermuten, daß der besonders fest gebundene Wasseranteil von etwa ~5 Proz. gerade dem nach Schiebold in das Kristallgitter einbaufähigen Wasser entspricht. Hierzu auch P. H. Hermans, Kolloid-Z., demnächst.

[42]) Weitere Ausführungen hierüber mit weiteren speziellen Folgen im letzten Abschnitt sowie Fußnote 44.

[43]) Nach der eben zitierten Arbeit von E. Schiebold sind im nativen Gitter die polaren Zelluloseketten in energetisch ganz besonders günstiger Weise verkoppelt. Ihre Richtung ist streng abwechselnd. Jeder Glukosering steht mit dem benachbarten über Wasserstoffbrücken (kovalente Bindungen) in Wechselwirkungen usw.

[44]) Die amorphen Bereiche sind in einer Naturfaser zwischen den Gitterblöcken demgemäß „viel weniger amorph" als die entsprechenden Bereiche in einer regenerierten Zellulose. Deshalb ist mit Abgleiten bei Quellung mit bloßem Wasser in den amorphen Zwischenbereichen von Baumwolle noch kaum zu rechnen, während ein solches in den Fällen der regenerierten Faser sehr wahrscheinlich ist. Immer wieder spielt der Unterschied zwischen dem nativen oder diesem noch ähnlichen, in den amorphen Teilen nur gestörten und verdrückten Gitter und dem Hydratzellulosegitter bzw. dessen gestörtem Zustand eine maßgebliche Rolle.

[45]) Die Naßfestigkeit von Baumwolle schwankt zwischen 90 und 110 Proz. Die großen von uns gefundenen Schwankungen sind bei der an und für sich vorhandenen großen strukturellen Gleichmäßigkeit nicht ohne weiteres verständlich. Es kann jedoch sein, daß sie auf den früher beschriebenen Einfluß des Reifezustandes zurückgeführt werden kann. Hierüber sind zur Zeit größere Untersuchungen im Gange, über die später berichtet werden soll.

[46]) Siehe E. Franz, Die Chemie, l. c. Bei Quellungen tritt infolge des Längszusammenhanges durch Hauptvalenzketten keine merkliche Längsquellung der Fibrillenbündel, wohl aber eine Vergrößerung des Querschnittes ein, so daß eine solche Verkeilung schon möglich wäre.

[47]) Vermutlich spielt auch hier die Kleinheit des Wassermoleküls eine ausschlaggebende Rolle, indem sie diesem gestattet, Zwischengitterplätze einzunehmen. Es sei hier auf eine demnächst in der Kolloid-Z. erscheinende Arbeit von P. Hermans hingewiesen, die zusammen mit den Lauerschen Ergebnissen interessante Zusammenhänge vermuten läßt.

gunsten größerer Werte beeinflußt wird[48, 49]). Daß die Naßfestigkeit einer nativen Faser jedoch genau so groß wie die Trockenfestigkeit ist, ist auf der Basis der speziellen Feinstruktur und Morphologie ohne weiteres verständlich.

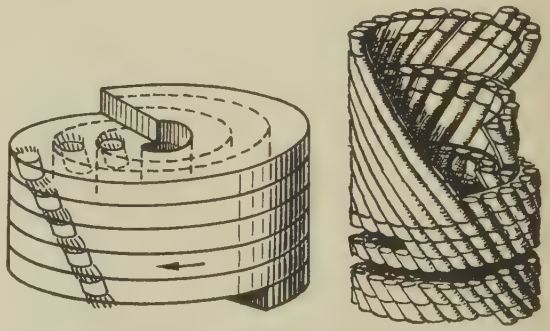
Aus den bisherigen Tatsachen ist also schon zu erkennen, daß die Natur gegenüber dem technischen Spinnprozeß durch die Möglichkeit, beim natürlichen Wachstum hochorganisierte Ordnungszustände zu verwirklichen[50]), die an eine gute Textilfaser zu stellenden technischen Anforderungen auf bessere Weise zu erfüllen imstande ist. Weitere, in mancher Hinsicht vielleicht sogar erstaunliche Zusammenhangsmöglichkeiten treten jedoch zutage, wenn wir an Hand der in den oben zitierten Arbeiten von E. Franz und insbesondere H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns[51]) gefundenen Einzelheiten weiter diskutieren. Dies soll im nächsten Abschnitt geschehen.

Diskussion der speziellen Verhältnisse bei Zellulose. Zusammenhang mit den Eigenschaften der Makromoleküle.

In den soeben zitierten Arbeiten wurde in Ergänzung der bisherigen Erfahrungen ein Modell für die Zellulosefaser entwickelt, das im folgenden zur Grundlage der Diskussion verwendet werden soll[52]). Es mag dabei dahingestellt sein, ob dieses Modell schon in allen Einzelheiten das Richtige trifft, oder ob in Zukunft noch gewisse weitere Abwandlungen notwendig sein werden. Bestimmte Charakterzüge des Modelles aber, und zwar solche, die weitgehend gesichert zu sein scheinen, widersprechen in ihren vermutlichen Auswirkungen dem ersten Aussehen nach den beobachteten Fasereigenschaften. Es soll gerade der wesentliche Zweck der folgenden Zeilen sein, diese Bedenken zu zerstreuen und zu zeigen, daß die uns bekannten Eigenheiten der Makromoleküle vollständig zur Erklärung der vorliegenden Verhältnisse ausreichen.

Das entwickelte Modell nimmt für die Faser einen Aufbau aus bündelförmigen Zellulosemolekülsträngen an, die in Schichten spiralförmig übereinander liegen (Fig. 7). Bei den üblichen Quellprozessen werden diese einzelnen Stränge, die man als Fibrillen bezeichnet, relativ leicht voneinander getrennt. Die einzelnen übereinanderliegenden, spiralig angeordneten Schichten scheinen dagegen durch eine vorläufig noch unbekannte Struktur getrennt zu sein, von der nicht völlig sicher ist, wieweit sie ebenfalls aus Zellulosen, insbesondere Hemizellulosen oder aus Fremdstoffsystemen (bei Holz aus Lignin) besteht. Dieser Aufbau, der also einen besonders lockeren Charakter der Verbindung zwischen den Zylindern in sich trägt, würde ein Aneinanderabgleiten der spiraligen Zylinderschichten bei Biegungen zulassen und hierdurch die Biegsamkeit erhöhen[53]).

In der einzelnen Fibrillenschicht muß jedoch eine weitere Strukturunterteilung angenommen werden. Es zeigt sich nämlich, daß es außer der Aufteilung in Fibrillenstränge durch Quellprozesse möglich ist, durch eine andersartige Durchführung dieser Quellungen auch eine Aufteilung in sogenannte Querspiralen zu erreichen. Die Fibrillen zerfallen hierbei in Teilstücke ganz bestimmter Länge, in Fibrillenabschnitte, die von ihrem ersten Entdecker



a b

Fig. 8. Aufspaltung einer Zellulosefaser in Querspiralen (a) und der Zusammenhang mit der Fibrillenstruktur (b).

[48]) Bekanntlich bleiben die Zerreißfestigkeiten auch bei Metallen und anorganischen Kristallen weit unter den den Kohäsionskräften entsprechenden Werten. De Boer hat das gleiche für Polystyrol und Phenoplaste gezeigt, und H. Houwink hat diese Erscheinung in Analogie zu der Smekalschen Lockerstellentheorie gedeutet. Verfestigungseffekte analog zum hier vorgeschlagenen Effekt wurden bei Zerreißversuchen an NaCl-Kristallen unter Wasser beobachtet. Allgemein sind Messungen von Bruchwerten stets schwer zu eindeutigen Diskussionen zu verwenden.

[49]) Bei den Kunstfasern überdeckt die Entstehung hoher Plastizität diesen auch dort gebenenfalls vorhandenen Effekt.

[50]) Hierzu R. Houwink, Kunststofftechnik 12, 33 (1942), dessen Betrachtungen zeigen, wie diese Vorteile der besseren Ordnung durch den andersartigen Ablauf der chemischen Aufbauvorgänge in der Natur, nämlich als chemische Gleichgewichtsreaktion, zustande kommen.

[51]) l. c.

[52]) Dieses Modell ist von H. Dolmetsch (dieses Heft S. 191) noch verfeinert und ergänzt worden.

[53]) Für diese Tatsache ist es dabei ohne Belang, ob die Zwischenschichten zwischen den Fibrillenzylindern durch lose liegende amorphe Zelluloseketten oder durch Fremdschichten aufgebaut sind. Letztere würden sogar ganz wie Schmiermittel oder wie Weichmacher wirken. Es ist dabei von besonderem Vorteil, Substanzen ähnlicher Konfigurationen, eben Lignin, Hemizellulose usw. zu haben, da dann gute Wechselwirkung und gute Weichmachung gewährleistet ist [F. H. Müller, Kolloid-Z. **108**, 66 (1944)].

Wiesner Dermatosome genannt oder später als Farrsche Zellulosepartikel bekannt wurden[54]).

Aus der Tatsache, daß man die Auftrennung in Fibrillen mit sanften Mitteln erreichen kann, zur Abtrennung in Querspiralen bzw. Dermatosome dagegen stärkste Quellung benötigt, geht hervor, daß zwischen diesen in ihrer Zusammenlagerung zur Fibrille wesentlich stärkere Wechselwirkungskräfte und in gewisser Hinsicht andersartige Zusammenhangsverhältnisse herrschen müssen als zwischen den Fibrillen untereinander. Aus den Abmessungen der Dermatosome, den Dicken der Fibrillen (siehe Tabelle II) und der Lamellenschichten[55]), sowie den aus Polymerisationsgradmessungen bekannten mittleren Kettenlängen der Zellulosemoleküle[56]) folgt in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung, daß die Dermatosome gut kristalline Bereiche darstellen.

Tabelle II. Dimensionen einiger Baueleme nte nativer Baumwolle.

Forscher	Fibrillendurchmesser in μ	Sichtbarer Teil der Fibrillenabschnitte (Dermatosomen usw.) Dimensionen in μ
v. Wiesner . . .	—	ca. 0,5—1
Balls u. Hancock.	0,4	—
R. O. Herzog . .	0,2—0,3	—
Frey-Wyssling .	0,4	0,5×0,4
W. K. Farr . . .	1,09	1,5×1,1
Heß (Wergin) .	0,2—0,3	0,3×0,25

Literaturangaben siehe Dolmetsch, Franz, Correns, l. c.

Diese kristallinen Bereiche stehen durch amorphe Zwischengebiete miteinander in Verbindung, und zwar in einer in Fig. 9 dargestellten Weise. Der gemessene Polymerisationsgrad von etwa 3000 Glukoseresten und die Länge eines Farrschen Zellulosepartikels von 1,6 μ stimmen ungefähr überein, so daß man annehmen muß, daß durchlaufende Makromoleküle innerhalb der Fibrillen von einem Dermatosom zum nächsten kaum existieren (vgl. hierzu später). Die kristalline Ordnung innerhalb eines Dermatosoms ist offenbar sehr vollkommen, so daß Störungen von innerhalb dieses Bereiches endenden Makromolekülen nur in geringem Maße vorhanden sein dürften[57]). Durch die Feststellung, daß neuerdings bei Zellulosen relativ einheitliche Polymerisationsgrade mit zum mindestens sehr geringen niederpolymeren Anteilen gefunden worden sind, wird dieses Bild eines mosaikartigen Aufbaues wesentlich gestützt[58]).

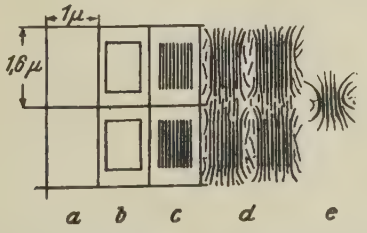


Fig. 9. Vermutliche Anordnung der Spaltstücke, Dermatosome im Gefüge der nativen Faser. Von links nach rechts ist der ungefähre Ordnungscharakter der Ketten stufenweise angedeutet und mit e ein einzelnes herausgelöstes Dermatosom gezeichnet.

Damit würde also die einzelne Fibrille aus einer kettenartigen Aneinanderreihung von Dermatosomen bestehen, die jede für sich in ihrem Kern ein mit nativem Gitter gut kristallisiertes Teilchen darstellt, das nach oben und unten pinselartig herausstehende Zelluloseketten besitzt. Die Mantelschicht dieses Kristalliten besteht ebenfalls aus weniger gut geordneten Bereichen. Da für die Längsfestigkeit der ganzen Faser offenbar die der Fibrillen maßgebend ist, und diese Fibrillen sich nun als Aneinanderkettungen fast im Sinne der alten Nägelischen

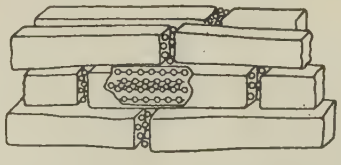


Fig. 10. Das Backsteinmodell der nativen Zellulose. Aus: R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden 1938).

[54]) W. K. Farr, J. physic. Chem. **42**, 1113 (1938); J. v. Wiesner, Die Elementarstruktur (Wien 1892).

[55]) Lamellendicke im ungequollenen Zustand 0,35 μ. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns, J. makromolek. Chem. **1944**, 1, zur Zeit im Druck. Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise technischer Zellstoffe.

[56]) Einem Polymerisationsgrad von 3000 entspricht eine Länge von 1,6 μ.

[57]) Die in der hier zur Diskussion stehenden Arbeit angenommene Unterteilung entspricht in vielen Hinsichten wieder dem alten Nägelischen Mizellarbild, dem Backstein-Modell (Fig. 10). Allerdings liegen die Endflächen der Dermatosome nicht wie die der Nägelischen Mizellen versetzt, sondern alle in Ebenen. Ferner gibt es keine durchlaufenden Ketten. Gerade die inneren Teile der Dermatosome sollen ideal kristallin, ohne Fehlbaustellen sein, während die äußeren Zonen jeweils amorph, d. h. als Kittschicht wirken. Beim Nägelischen Modell war als Bindeschicht noch von Ligninhäuten die Rede bzw. eben von durchlaufenden Ketten (die dann im Inneren der Mizellen enden und dort Kristall-Fehlbaustellen zur Folge haben müßten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß W. Haller [Melliands Textilber. **25**, 270 (1944)] auf Grund der Diskussion des Verhaltens von Zellulosefasern bei Veredlungsprozessen zu dem Schluß kommt, daß das Nägelische Modell bei nativer Zellulose besser die beobachteten Verhältnisse erklärt.

[58]) Zitate bei Dolmetsch, Franz, Correns, l. c.

Mizellartheorie darstellen, wobei dieses Bild (im Gegensatz zu früheren Bildern von K. H. Meyer und Frey-Wyssling) wegen des einheitlichen Polymerisationsgrades nicht einmal mehr eine wesentliche Zahl von durchlaufenden Molekülketten erlauben soll, so erhebt sich hier als Hauptproblem die Frage, ob und inwieweit die hohe Längsfestigkeit überhaupt erklärbar ist[59]). Die Molekularphysik der Makromoleküle muß ferner verstehen lassen, warum die Aufteilung der Lamellen in Fibrillen relativ leicht, die Unterteilung der Fibrillen in Dermatosome dagegen nur schwer, d. h. erst mit stärkster Quellung oder sogar erst mit hydrolytischem Abbau zu erreichen ist, zumal beide Verkopplungen nur durch kovalente Bindungen, und zwar durch die gleichen erfolgen. Darüber hinaus aber möchte man gern eine Begründung dafür haben, weshalb der kristalline Charakter in der Längsrichtung der Fibrillen nicht streng durchgeführt ist, und warum er schließlich so gut periodisch von amorphen Bereichen unterbrochen wird und nicht einfach diese letzteren mehr statistisch verteilt liegen. Schließlich könnte doch die gesamte Fibrille ähnlich einem Modell von K. H. Meyer[60]), ein einziger, nur durch gewisse — allerdings relativ häufige — Fehlbaustellen unterbrochener Kristallit sein. Und schließlich wäre es noch von besonderem Reiz, könnte man nicht nur für den periodischen Bau, sondern auch für die gerade dabei auftretenden Dimensionsverhältnisse Zusammenhänge mit anderen Tatsachen finden. Alle diese Fragen sollen im folgenden noch kurz behandelt werden.

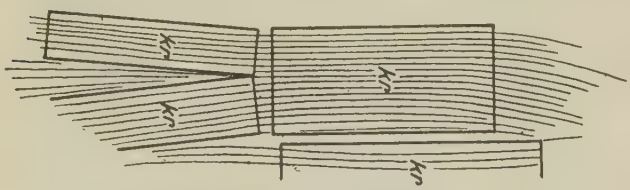


Fig. 11. Modell einer Fibrille, schematisch, etwa nach K. H. Meyer und van der Wyk, Z. Elektrochem. loc. cit.

Nehmen wir zunächst das Schema von Fig. 9 als gegeben an und untersuchen wir, inwiefern trotzdem die hohe Längsfestigkeit und die verschiedene Reaktionsweise der Flächen auf Quellung parallel und quer zur Kettenrichtung zustande kommt. Die amorphen Zwischenbereiche sind keineswegs „amorph" in des Wortes weitester Bedeutung, sie sind vorgeordnet[61]): zwischen den Fibrillen laufen die Zelluloseketten ungefähr längs zur Spaltfläche, zwischen den Dermatosomen in der einzelnen Fibrille quer. Die Zusammenhangskräfte zwischen zwei Ketten sind um so stärker, je günstiger sich diese gegeneinander legen können. Sie hängen davon ab, wieviel kovalente Bindungen ein Glukoserest mit einem aus der Nachbarkette eingehen kann[62]). Aus diesem Grund ist ja das native Gitter mit seiner besonders regelmäßigen Lagerung so bevorzugt. — So wird also schon deshalb der Zusammenhalt in der Fibrille besser als zwischen den Fibrillen sein, weil der höhere Vorordnungsgrad in den pinselartigen Enden der Dermatosome eine bessere gegenseitige Absättigung erlaubt als bei den Bereichen zwischen den Fibrillen.

Nach bekannten Abschätzungen genügt die Verkopplung eines Kettenendes von 400 Glukoseresten durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn, um bei einem Reißvorgang die Abtrennarbeit von gleicher Größe wie die zum Riß der Kette selbst notwendige Energie werden zu lassen[63]). Beachtet man, daß diese theoretischen Werte der Reißfestigkeit doch praktisch nie erreicht werden[64]), so brauchen jeweils nur etwa 100 Reste der Pinselenden sich kovalent zu verkoppeln, um schon die volle Festigkeit einer Fibrille längs zu ergeben.

Diese rein energetische Erklärung für die ausreichende Längsfestigkeit der Fibrillen, die damit der bei durchlaufenden Molekülketten gleichwertig sein sollte, befriedigt aber insofern kaum, als man vorerst nicht ohne weiteres einsieht, warum der Vorordnungsgrad und damit die Absättigung in den pinselartigen Zwischengebieten so wesentlich besser sein soll als zwischen den Fibrillen[65]). Was man zunächst einsieht,

[59]) Diese Längsfestigkeit wurde früher im Nägelischen Mizell bekanntlich durch die gegenseitige Versetzung der Mizellen oder durch die durchlaufenden Ketten bzw. durch beides erklärt.

[60]) K. H. Meyer, v. der Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941).

[61]) Über den Begriff: Vorgeordnete Struktur, siehe F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306; **96**, 326 (1941).

[62]) Die aktiven Stellen des Glukoseringes sind die OH-Gruppem, die polar und als Wasserstoffbrücken koppeln, sowie in schwächerem Maße die Brücken- und Ringsauerstoff-Dipole.

[63]) Mark und Hengstenberg.

[64]) Die theoretischen Werte liegen oft sogar um Größenordnungen höher. Hierzu vor allem Smekal, Erg. exakt. Naturwiss. **15**, 106 (1936). Für organische Harze: I. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936).

[65]) Der Begriff Vorordnung enthält in sich nämlich nicht nur den Grad der statistischen Ausrichtung der Ketten, sondern auch den der gegenseitigen Orientierung der einzelnen Reste und damit als wesentlichen Faktor die mögliche gegenseitige Wechselwirkungsenergie. Man erhält eine Vorstellung von diesen Verhältnissen, wenn man einen vorgeordneten Zustand von den beiden Grenzen aus entstanden denkt: Einmal kann man von vollkommener statistischer Unordnung ausgehen und durch einen Verformungsprozeß zu einer statistischen Ausrichtung der Kettenteile gelangen. Zum anderen kann man vom kristallisierten Zustand ausgehen und durch eine Verdrückung und Verquetschung zu einem

wenn das Schema von Fig. 9 maßgebend sein soll, ist die Tatsache, daß die mittlere Ausrichtung der Zelluloseketten zwischen den Dermatosomen besser als zwischen den Fibrillen ist. Nicht ohne weiteres klar aber ist, daß auch die Absättigung der Kräfte im ersten Fall besser sein soll. Und diese Tatsache wird erst verständlich, wenn wir das Modell nicht statisch, sondern kinetisch auffassen. In den amorphen Gebieten liegen die Kettenteile gegeneinander nicht absolut fest, sie können durch Platzwechsel ihre gegenseitige Lage wechseln. Vor allem bei höheren Temperaturen oder bei Quellung ist eine solche Mikrodiffusion[66]) angeregt. Dabei wird aber für die Enden einer Molekülkette unter sonst gleichen Umständen eine bessere Beweglichkeit bestehen als für das Mittelstück einer solchen Kette. Also werden durch die thermische Schüttelung die Enden der Ketten sich „besser" ordnen, sich leichter in tiefere potentielle Minimallagen zueinander bringen als die Mittelstücke.

Sind sie jedoch in die tieferen Potentialmulden erst einmal eingeschnappt, so ist umgekehrt — ganz ähnlich wie beim kristallinen Teil — ein wesentlich größerer Energieaufwand notwendig, um diese kovalenten Verbindungen wieder zu lösen. Währenddem also bei den zwischenfibrillaren Bereichen eine gewöhnliche (schwache) Quellung schon genügt, um den Zusammenhalt zu zerstören, muß für die Aufteilung in Dermatosome stärkste Quellung bzw. teilweise Lösung herangezogen werden.

Wenn wir nämlich einen Stoff in Lösung bringen wollen, so müssen wir die Kräfte zwischen seinen Bausteinen aufheben oder genauer gesagt, so schwächen, daß die thermischen Stöße zur Trennung dieser Bindungen ausreichen. — Man bezeichnet dies mit Bildung einer Solvathülle durch das Lösungsmittel. Im Falle der Zellulose gehen die Hauptbindungen zweifellos von den OH-Gruppen aus. Und im Gitter ist jeder Glukoserest nicht mit einer, sondern mit einer ganzen Anzahl von solchen Bindungen an die Nachbarn festgelegt. Hierdurch wird die Unlöslichkeit der mit einer solchen großen Anzahl von hydrophilen OH-Gruppen verschiedener Zellulosefibrillen selbst in Wasser erklärbar: Die Chance, daß ein ausreichender thermischer Stoß einmal alle diese Bindungen gleichzeitig löst und die Nebenvalenzen durch Lösungsmittel abgesättigt werden, ehe sie sich gegenseitig wieder finden, ist sehr klein. Wir dürfen annehmen, daß in den ineinandersteckenden Pinselenden zwischen den Dermatosomen die Absättigung noch ähnlich gut ist, in den Gebieten zwischen den Fibrillen dagegen die Restvalenzen der Glukosereste wesentlich schwächer miteinander verkoppelt sind.

So kann eine Lösung in diesen letzteren Gebieten schon mit relativ schwachen Mitteln geschehen. Vielleicht beruht der Zusammenhalt in diesen Bereichen überhaupt mehr auf der Verkoppelung der im Glukoserest und in den Sauerstoffbrücken vorhandenen Partialmomente als in den OH-Dipolen bzw. den von ihnen ausgehenden Wasserstoffbindungen. Dieser verschiedene Bindungscharakter — infolge der verschiedenen Reichweiten der Kräfte — würde nämlich verständlich erscheinen lassen, warum man Quellungen so führen kann, daß sie diese relativ schwächer gebundenen Bereiche in ihrem Zusammenhalt belassen und vor allem nur die stark verkoppelten Pinselenden zwischen den Dermatosomen angreifen[67]).

Wenn mit dem Vorstehenden nunmehr Bedenken zerstreut sein könnten, die vom Standpunkt der mechanischen Festigkeit und des unterschiedlichen Quellungsverhaltens der verschiedenen Begrenzungsflächen gegen dieses gleichsam modernisierte Nägelische Modell bestehen könnten, so bleibt die Frage übrig, warum der Aufbau in einer Naturfaser, wenigstens der Einzelfibrille, nicht durchweg kristallin ist bzw. warum er gerade in so regelmäßig periodischer Weise zwischen kristallin und amorph wechselt. Schließlich könnte doch, wie schon weiter oben erwähnt, für die Fibrille ein zwar nicht idealkristalliner, so doch weitgehend kristalliner Charakter mit nur teils gestörtem Gitteraufbau bei der Naturzellulose verwirklicht sein. Vom mechanischen Standpunkt aus ist immerhin leicht einzusehen, daß ein solcher durchgehend kristalliner Aufbau, wenn auch mit amorphen Zwischengebieten, sich wiederholenden mechanischen Beanspruchungen, besonders Biegebeanspru-

---

nicht mehr kristallinen, wohl aber noch vorgeordneten Zustand gelangen. Im letzteren Falle wird bei nicht allzu großen Verdrückungen die energetische Wechselwirkung noch wesentlich erhalten geblieben sein. Natürlich kann von beiden Seiten aus jeder Zustand einer mittleren statistischen Ordnung schließlich erreicht werden. Näheres hierzu F. H. Müller, demnächst.

[66]) Hierzu z. B. W. Kuhn und Mitarbeiter, Helv. phys. Acta **14**, 497 (1941); F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 306 (1941); ferner **108**, 66 (1944).

[67]) Führt man zwei Pinsel oder zwei Bürsten in Richtung der Borsten gegeneinander, so daß sie ineinander stecken, so zeigt sich ein erhebliches Haften. Führt man dieselben Bürsten oder Pinsel quer zur Borstenrichtung ineinander hinein, so ist diese Haftung wesentlich geringer. Dieses Bild soll jedoch nur ebenso grob anschaulich aufgefaßt werden wie die bekannte Darstellung einer Modellflüssigkeit mittels geschütteltem Sand, die auch gewisse wichtige Züge, z. B. das Schwimmen von Kork und das Untersinken eines Stück Metalles zu demonstrieren gestattet.

chungen gegenüber, wesentlich instabiler verhalten müßte als der in der Natur verwirklichte. Die günstigste Struktur ist zweifellos die einer geeigneten gelenkähnlich wirkenden Verkopplung von vollkommen starren Teilchen, den Kristalliten, wobei die amorphen Zwischenbereiche wegen ihrer erhöhten plastischen Eigenschaften in gewissem Sinne als die Gelenke aufgefaßt werden können[68]).

Allgemein ist ja der kristallisierte Zustand im idealen Falle, bei beliebig großen Kristallen, ein Zustand großer Unwahrscheinlichkeit, d. h. kleinster Entropie. Kristalle treten nur deshalb auf, weil durch die Absättigung der Wechselwirkungskräfte Zustände von besonders tiefer potentieller Energie erreicht werden können[69]). Nun bedingen geringe Störungen durch Unregelmäßigkeiten, z. B. durch Zerfall eines großen in mehrere kleinere Kristalle, für die innere Energie des Systems kaum eine Änderung, während die Entropie schon ganz wesentlich wächst. Deshalb wird man in der Natur nur ganz selten oder vielleicht auch nie eine ideale Kristallstruktur über sehr große räumliche Bereiche hinweg finden. Vielmehr hat jede solche Struktur die Tendenz, in Mosaikstrukturen zu zerfallen, d. h. bei möglichst tiefer potentieller Energie eine möglichst hohe Entropie zu besitzen. Bei künstlich gezüchteten Einkristallen tritt dieser Zerfall in dem polykristallinen Zustand schon durch einfache Biegebeanspruchung ein[70]) und ähnliches wird hier bei der Zellulose eine maßgebende Rolle spielen.

Man kennt allerdings andere Ursachen dieser Mosaikstruktur. So erklärt sich die Größe der in der Natur bei Gesteinen und erstarrenden Metallen auftretenden Gitterblöcken dadurch, daß diese gerade so weit wachsen, bis sie bei ihrem Wachstum unter Voranschieben der Verunreinigungen vor den sich bildenden kristallinen Bereichen selbst diese an ihren Rändern zu etwa atomdicken Schichten aufgesammelt haben, die das Zusammenwachsen der Einzelkristalle verhindern. Bei dem Wachstumsprozeß der natürlichen Zellulose ist ein solcher Einfluß der Anhäufung von Fremdbausteinen auf den Rhythmus von kristallinen und amorphen Bereichen wohl ziemlich unwahrscheinlich. Immerhin ist er ebenfalls, wenn auch unter anderen Gesichtspunkten, diskutiert worden[71]). Dagegen bleiben die obenerwähnten Einflüsse von Entropie und innerer Energie bestehen. Obwohl also die Pflanzen sicher die Möglichkeit hätten, ideal kristalline Zellulosegitter auch über größere Bereiche zu erzeugen, so würden diese nicht stabil sein. Sie würden z. B. bei geringen Biegebeanspruchungen zerbrechen in ein „Mosaik“[72]). An diesen Bruchstellen aber würden sich dann mehr oder weniger amorphe (vorgeordnete) Zwischengebiete ausbilden.

Es ist nun nur noch die Frage, ob vielleicht auch noch die in der Natur gerade verwirklichte Größenordnung dieser kristallinen Partikel zu irgendeiner allgemeineren physikalischen Tatsache in Beziehung gebracht werden kann. Wenn die neueren Messungen von Polymerisationsgraden zeigen, daß bei der Zellulose offensichtlich keine statistisch verschmierte Polymerisationsgradverteilung existiert, sondern daß gewisse Kettenlängen ganz bevorzugt vorhanden zu sein scheinen, und zwar gerade diejenigen Kettenlängen, die zum Aufbau der Dermatosomen notwendig sind[73]), so könnte diese Tatsache mit der eben erwähnten Frage eng zusammenhängen. Sie als Ursache hierfür anzusehen, würde zu keinem Verständnis führen.

Grundsätzlich müßte es doch möglich sein, daß die Natur Zellulosemoleküle von beliebigem Polymerisationsgrad aufbaut, d. h. mindestens von einem Polymerisationsgrad, der einer Existenz von Zelluloseketten gemäß den ganzen

[68]) Die gelenkartige Wirkung kann in den amorphen Bereichen sowohl durch ein Einknicken und Strecken wie in Fig. 12a angedeutet, als auch durch ein reversibles Ausschlaufen bzw. Abgleiten (Fig. 12b) zustande kommen, der letztere Prozeß wird allerdings eine viel größere Relaxationszeit besitzen, also nur bei lang dauernden Deformationen von Bedeutung sein.

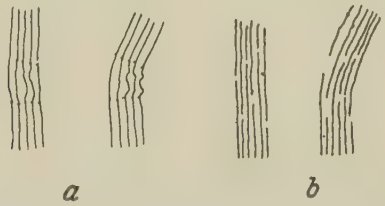


Fig. 12. Schematische Andeutung der Gelenkwirkung amorpher Zwischenbereiche, a durch Knicken der Ketten, b durch Ausschlaufen.

[69]) Der Zustand eines Systems wird bekanntlich im Gleichgewicht dadurch bestimmt, daß die freie Energie $F = U - T S$ ein Minimum wird. Kleinste potentielle Energie U bei möglichst großer Entropie S sucht sich also einzustellen (T = absolute Temperatur).

[70]) Bekannt ist diese Erscheinung an Metalleinkristallen. Z. B. kann man große Kupfereinkristalle züchten. Diese gehen bei Biegung spontan in den mikrokristallinen Zustand über. Verblüffend ist die dabei auftretende Verfestigung. Der Einkristall kann noch von Hand gebogen werden und wird plötzlich hart.

[71]) So wurde öfters der Einbau von Karboxylgruppen (Staudinger) diskutiert.

[72]) D. h., es würde analog zu den Verhältnissen bei Metallen durch Gleitung Kristallitverkleinerung und eine Versteifung in den Korngrenzen eintreten. Fortdauernde Biegungen würden schließlich zu Zerstörungen führen oder die Bildung amorpher Zwischenbereiche erzwingen.

[73]) l. c.

Fibrillenlängen entspräche. Es mag dahingestellt bleiben, ob dies tatsächlich der Fall ist und wir diesen hohen Polymerisationsgrad nur deshalb nie beobachten können, weil die für eine solche Bestimmung notwendige Überführung in den gelösten Zustand auch bei mildester Behandlung diese Ketten zerreißt. Die Unterteilung würde dann, weil bei der Lösung die amorphen Bereiche zuerst gelockert werden, zwangsläufig zu Bruchstücken führen[74]), deren Länge etwa der Länge eines Dermatosoms entspricht. Damit wäre also nichts erklärt, wenngleich die Übereinstimmung von Polymerisationsgrad und Dermatosomgröße damit zwangsläufig gekoppelt wäre.

Nun zeigt sich bei Polymerisationsreaktionen, z. B. des Styrols, daß höhere Polymerisationstemperaturen stets zu kurzkettigeren Polymerisaten führen[75]). Ferner weiß man, daß besonders hochmolekulare Polystyrole durch längeres Tempern auf höhere Temperaturen abgebaut werden. Ähnlichen Kettenabbau kennt man auch in Abhängigkeit von Beschallung mit Ultraschall[76]). Dabei zeigt sich, wenn auch im einzelnen noch nicht ausführlich untersucht, daß für jede Temperatur- und Schallfrequenz sich unabhängig von der Beanspruchungszeit eine endgültige mittlere Gleichgewichtslänge der Ketten einstellt. Diese Erfahrungen weisen schon darauf hin, daß grundsätzlich ein unendlich langes Kettenmolekül instabil sein muß. Je größer seine Länge ist, desto wahrscheinlicher ist offensichtlich für eine gegebene Kettengliederzahl das Auftreten eines genügend großen thermischen Stoßes, der zum Zerreißen führt. Man kann es sich so denken, als ob die thermische Energie besonders gut die Molekülkette entlang läuft[77]) und als ob als Folge davon bei genügender Kettenlänge leicht ausreichende, momentane Energieballungen, lokale Erhitzungen auftreten können[78]). Bei höheren Temperaturen genügen hierzu natürlich schon kürzere Kettenlängen, um derartig lokale Erhitzungen gelegentlich bis zur Größe der Bindungsenergie der Kette anwachsen zu lassen. Bei niedrigen Temperaturen sind größere Kettenlängen hierzu erforderlich.

Ohne daß an dieser Stelle schon der Versuch einer quantitativen Durchrechnung dieser Überlegung erfolgen soll, sei jedoch auf einen Zusammenhang der Größe der Dermatosome bzw. Polymerisationsgrade der Naturzellulose aufmerksam gemacht, der in gleiche Richtung zu deuten scheint. Schätzt man nämlich die Wellenlängen ab, die der maximalen Energie der schwarzen Strahlung aus dem Strahlungsgesetz bei Zimmertemperatur entsprechen, so zeigt sich, daß diese in der gleichen Größenordnung liegen wie die gefundene Abmessung der Dermatosome[79]). Vielleicht ist hieraus zu schließen, daß die allgegenwärtigen Wärmewellen beim Wachstumsprozeß oder auch anschließend durch periodische Störungen — man denke vielleicht an stehende Wellen — in ihren Schwingungsbäuchen so hohe Beanspruchungen ergeben, daß in diesen Zonen jeweils eine Gitterordnung nicht mehr realisiert werden kann[80]).

[74]) Man beachte, daß der Lösungsprozeß nicht nur ein bei passenden Energieverhältnissen irgendwie ablaufender Vorgang, sondern ein Prozeß sehr kinetischer Art ist, bei dem wegen der Lockerung der Bindungen der einzelnen Bausteine eine große Erhöhung der statistischen Schwankung der thermischen Energie eintritt.

[75]) Dies gilt nach einer neuen Arbeit von G. Breitenbach (Kolloid-Z. demnächst) auch bei Emulsionspolymerisation.

[76]) G. Schmidt und E. Benttenmüller, Z. Elektrochem. **49**, 325 (1943).

[77]) Es bestehen durchaus Möglichkeiten, meßtechnisch an diese Fragen heranzukommen, z. B. mit Untersuchungen über Schallgeschwindigkeiten und Wärmeleitung.

[78]) Diese Vorstellung ist, wie demnächst an anderer Stelle ausgeführt wird, keineswegs im Widerspruch zur Stabilität makromolekularer Netze.

[79]) Aus dem Planckschen Gesetz folgt für die Wellenlänge an der Stelle der maximalen Energie für Zimmertemperatur ($T = 29^0$) der Wert $\lambda_{max} \approx 10\,\mu$.

[80]) Aus Fig. 13 geht hervor, daß die Dermatosome länger als breit sind. Gerade dies aber kann auf der Grundlage eines Zusammenhanges dieser Dimensionen mit elastischen Wellen (= Wärmewellen) gut verstanden werden. Die Schallgeschwindigkeit quer und parallel zur Fibrillenachse ist verschieden; denn die Kräfte, die einen Impuls weiterleiten, sind es auch. Da bekanntlich sich die Schallgeschwindigkeit c aus dem Elastizitätsmodul E und der Dichte ϱ als $c = \sqrt{E/\varrho}$ errechnet, c aber andererseits gleich dem Produkt aus Wellenlänge und Frequenz ν ist, so folgt bei Berücksichtigung einer größeren Querauflockerung für das Verhältnis von Längs- zu Querelastizität in einer Fibrille etwa ein Wert zwischen 3 und 8. Dieser ist mit sonstigen Schätzungen und Erfahrungen an anderem kristallinen Material in ausreichender Übereinstimmung, und es läßt diese Deutungsmöglichkeit, da sie eine vernünftige Abschätzung liefert, den angenommenen Zusammenhang zwischen Wärmewellen und Dermatosomdimensionen weiterhin wahrscheinlich werden.

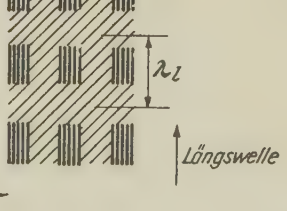


Fig. 13. Zur Abschätzung der Längs- und Querelastizität aus elastischen Wellen (vgl. Fußnote 80).

Schlußwort.

Wenn in dieser Arbeit versucht worden ist, einige prinzipielle Struktur möglichkeiten mechanisch guter Fasern aufzustellen und dann an Hand des Beispiels der Zellulose näher zu diskutieren, wie gerade der bei den Naturfasern festgestellte komplizierte morphologische Bau den Anforderungen entspricht, so sollen diese Betrachtungen weder als endgültig noch vollständig angesehen werden. Es mag durchaus sein, daß außer den genannten Prinzipien, von denen besonders der Wechsel zwischen kristallinen und amorphen Bestandteilen und das Auftreten starker kovalenter Verknüpfungen (H-Bindung) im Vergleich zu Viskose hervorgehoben werden soll, noch andere Faktoren eine wesentliche Rolle für die mechanischen Eigenschaften spielen. So mag es auch sein, daß die Zellulosekette nicht einheitlich Glukose darstellt, sondern hin und wieder anders konstituierte Gruppen, insbesondere COOH-Gruppen eingebaut sind, die dann einen gewissen Beitrag zu den Eigenschaften bringen. Möglich ist, daß ein solcher Bau eine wesentliche Ursache in der Art des Wachstums der Pflanzenzelle hat. Die zitierten Gebrauchswertreihen zeigen jedoch, daß der von der Natur angewandte Aufbau, der eine von aller technischen Kunst nicht nachzuahmende Ordnung und Unterteilung darstellt, zur Erzielung verschleißfester Fasern keineswegs Vorbedingung ist. Immerhin wird man aus wachsender Kenntnis der Morphologie und Feinstruktur nativer Fasern für die Veredlung der wesentlich primitiver aufgebauten umgefällten Zellulosefasern manche Anregung gewinnen können. So sind z. B. die stärkeren koordinativen Verknüpfungen der Baumwolle bei Zellwollen durch hauptvalenzmäßig eingebaute bivalente Querbrücken in gewissem Umfange ersetzbar, und man kann hierdurch dieselben Quellwerte wie bei Baumwolle erzielen.

Das von E. Franz sowie Dolmetsch—Franz—Correns aufgestellte Modell selbst wird wahrscheinlich bei weiteren wissenschaftlichen Erkenntnissen auch noch Abwandlungen erfahren. Wesentlich erschien es uns nur, die heute übersehbaren Tatsachen noch einmal herauszustellen und im letzten Abschnitt zu zeigen, daß alle zunächst auftretenden Bedenken gegen dieses neue „Backsteinmodell" durch Anwendung der neuesten Erkenntnisse über das Verhalten makromolekularer Stoffe überwindbar sind.

Zusammenfassung.

Es werden die technischen Anforderungen an textile Fasern zusammengestellt, anschließend die prinzipiellen Aufbaumöglichkeiten von Fasern diskutiert und dabei besonders die Vorteile durch die morphologische Überstruktur bei Naturfasern gegenüber den nur statistisch geordneten Kunstfasern für eine Reihe von Eigenschaften besprochen. Am speziellen Modell der nativen Zellulose von Franz—Correns—Dolmetsch wird gezeigt, daß die Eigenschaften der Makromoleküle ausreichen, um auch die Längsfestigkeit der Fibrillen trotz der Unterteilung in Dermatosome zu verstehen. Schließlich wird auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der thermischen Wärmebewegung und den Dermatosomdimensionen hingewiesen.

Aus dem Versuchs- und Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule Dresden, 4. Abteilung für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung Leipzig (Vorstand Prof. Dr. E. Schiebold) und dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseideringes G. m. b. H., Schwarza/Saale (Leitung Dr. E. Franz).

Beitrag zur Struktur der Zellulose, I.

Von E. Schiebold (Leipzig). (Eingegangen am 29. März 1944)

Im folgenden soll die Struktur der Zellulose, die als sehr weitgehend verbreiteter Gerüststoff in der Natur vorkommt und auch von größter technischer Bedeutung ist, durch eine eingehende Diskussion aller bisher vorgeschlagenen Modelle behandelt werden, wobei die Zellulose chemisch als Zuckerderivat angesehen wird. Das Ausschließungsprinzip wird dabei eindeutig zu einem ganz bestimmten Aufbau führen, zu einem neuen Modell — genauer zu einigen wenigen möglichen Modellen, die sich durch das heute vorhandene Meßmaterial noch nicht unterscheiden lassen, die aber infolge der geringen Energieunterschiede wahrscheinlich sämtlich in der Natur vorkommen. — Dieses Modell enthält über die bisher vorgeschlagenen hinaus weitere Verfeinerungen, die gerade aus dieser Verwandtschaft mit den Zuckern folgen und dann besonders zutage treten, wenn die Strukturmodelle verschiedener Zucker zuvor diskutiert worden sind, wie vom Verfasser an anderer Stelle ausführlich dargelegt wird. Hier sei nur das für das Folgende wesentliche aus dieser Diskussion der Zuckergitter erwähnt: Die Beachtung der räumlichen Ausdehnung der Atome verlangt, daß keinerlei Durchdringungen vorkommen. Hierdurch werden bestimmte Vorstellungen, die bisher galten, ausgeschlossen oder dahin modifiziert, daß die Anordnungen nicht eben sein können. Die Diskussion der Zuckergitter ergibt

also bestimmte räumliche Formen für den Glukosering. Diese Formen dürften bei Einbau in die Kette sich nicht wesentlich ändern. Schließlich zeigen die Zuckergitter in der Anordnung der Moleküle die stärkste Tendenz zur kovalenten Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken und polare Wechselwirkungen. Auch diese wird man bei der Zellulose wiederfinden.

* * *

Eine exakte Strukturbestimmung ist bei den hochpolymeren Naturstoffen und synthetischen Fasern dadurch außerordentlich erschwert, daß diese Stoffe nur schlecht kristallisieren und Einzelkristalle nicht zur Untersuchung kommen, sondern höchstens mikrokristalline Aggregate mit besonderem übermolekularem, mizellarem und makromolekularem Aufbau neben amorphen Anteilen.

Dazu kommt, daß Zellulose außer als natürliche Zellulose (I) beim Wiederausfällen aus Additionsverbindungen in Lösung in verschiedener struktureller Anordnung als Hydratzellulose (II), ferner als Zellulose (III) „Wasserzellulose" u. a. Modifikationen auftreten kann. Die einzelnen Phasen können teilweise koexistieren, wobei Übergangsformen auftreten, welche nach Art ihrer Interferenzen nicht alle als eigentliche „Modifikationen" bezeichnet werden können; abgesehen davon, daß ihre chemische Natur heute noch nicht völlig klargestellt ist.

Die Grundlage für die röntgenographische Strukturermittlung der Zellulose bilden im wesentlichen die Ergebnisse der chemischen Forschung neben physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Untersuchungen[1, 2]).

Danach ist die Zellulose vollständig aus β-Glukoseresten aufgebaut. Auf jeden Rest entfallen drei alkoholische Hydroxylgruppen; die Bildung eines Monotrityläthers deutet nach Helferich und Koester[3]) auf das Vorliegen einer primären Hydroxylgruppe. Aus der Azetolyse entsteht vor der völligen Aufsprengung in Glukosereste zum Teil Zellobiose als α—8-Azetat zu etwa 67 Proz.; ein anderes Disaccharid wurde nicht gefunden. Die vorzeitig abgebrochene Hydrolyse mit konz. HCl ergibt höhere Oligosaccharide, von denen Zellobiose-, -Tetraose und -Hexaose isoliert werden konnten[4]). Alle genannten Oligosaccharide entstehen durch β-glukosidische Verknüpfung der Glukosereste in 1,4-Stellung. Die Kinetik der Zellulose-Spaltung weist außerdem darauf hin, daß alle Glukosereste weitgehend gleichartig gebunden sind[5]).

Bei der Hydrolyse der Trimethylzellulose entsteht in hoher Ausbeute 2, 3, 6-Trimethylglukose[6]), deren Konstitution auch durch Synthese sichergestellt wurde[7]). Daraus ergeben sich für die Zellulose zwei Verknüpfungsmöglichkeiten der Glukosereste:

1. Verbindung furanoider Glukosereste in 1,5-Stellung.
2. Verbindung pyranoider Glukosereste in 1,4-Stellung.

Die erstgenannte Möglichkeit wird durch die Struktur der Zellobiose widerlegt, ebenso wie durch die Ergebnisse der Röntgendaten der Glukose, welche a. a. O. vom Verfasser ausführlich diskutiert werden und mit der Auffassung als Furanosering nicht verträglich sind.

Also bleibt mit Berücksichtigung aller angeführten Tatsachen für die Zellulose nur ein Aufbau aus β-Glukoseresten mit Pyranoseform in β-glukosidischer Verknüpfung in 1,4-Stellung zu (langen) Hauptvalenzketten gemäß Fig. 1. Wesentlich gestützt wird diese Auffassung durch die Ergebnisse der grundlegenden Arbeiten von H. Staudinger und Schülern über den makromolekularen Bau der hochmolekularen Naturprodukte und synthetischen Stoffe, insbesondere der Polyoxymethylene als Modell der Zellulose seit 1920[8]).

Der kettenartige Aufbau der Zellulose wurde — wenn auch nicht in der obigen präzisierten Form — fast gleichzeitig (1921) von Freudenberg[9]), Haworth und Hirst[10]) sowie von

[1]) Lit. vgl. Micheel, Chemie der Zucker, a. a. O., S. 275; K. Hess, Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter (Leipzig 1928); Pringsheim, Die Polysaccharide (Berlin 1931); Dore, Methods of Cellulose Chemistry (London 1933).

[2]) K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie, 2. Band; K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933); J. Springer u. a., M. Battegag und L. Denivelle, La cellulose, Part. I und II (Paris 1934/35); O. Faust, Zelluloseverbindungen usw., 2. Band (Berlin 1935); J. T. Mark und F. C. Wood, An introduction to the chemistry of cellulose (London 1938).

[3]) Helferich und Koester, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 587 (1924).

[4]) L. Zechmeister und G. Toth, ebenda **64**, 857 (1931); L. Zechmeister, H. Mark und G. Toth, ebenda **66**, 239 (1933).

[5]) Freudenberg, Kuhn und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930); **65**, 484 (1932); **66**, 19 (1933); **68**, 2070 (1935).

[6]) Vgl. Freudenberg, Buch, a. a. O., S. 75 und 102.

[7]) Irvine und Rutherford, Amer. chem. Soc. **54**, 1491 (1932).

[8]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1073 (1920); H. Staudinger und M. Lutky, Helv. chim. Acta **8**, 65 (1924). Zusammenfassende Darstellung im Buch des gleichen Verf. „Hochmolekulare organische Verbindungen" (Berlin 1932).

[9]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 767 (1921). Es sei nicht verschwiegen, daß sich die Auffassung von der hochpolymeren Natur der Zellulose und die Hauptvalenzkettentheorie längere Zeit gegenüber der inzwischen verlassenen gegenteiligen Meinung be-

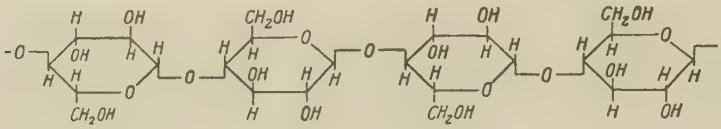


Fig. 1a

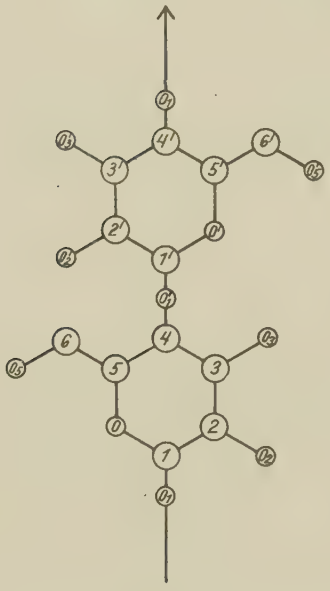


Fig. 1b

Fig. 1. Kettenformel der Zellulose: a) chemischer Bau, b) struktureller Bau. 1—6 = C-Atome, O_2 O_3 O_6 = OH-Gruppen, O = Ringsauerstoffatom, $O_1 \equiv O_4$ = Brückensauerstoffatome. Die Atome mit Akzent sind gegenüber den ursprünglichen um 1/2 b durch Schraubung verschoben.

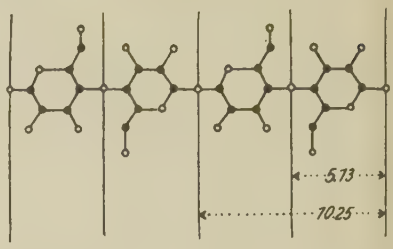
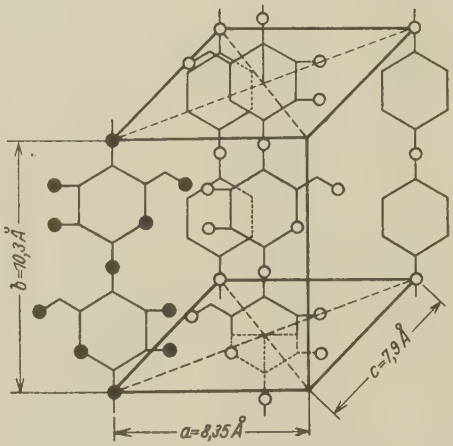


Fig. 2. Zellulosekette nach Sponsler und Dore.



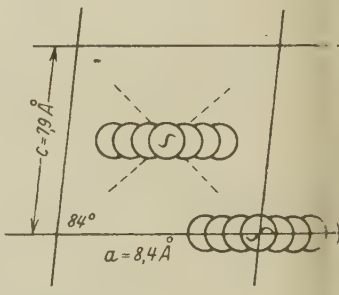


Fig. 3
Strukturmodell der nativen Zellulose nach H. Mark und K. H. Meyer.

Herzog und Jancke[11]) diskutiert. Tabelle I gibt eine Übersicht über die von verschiedenen Autoren ermittelten Zelldimensionen der Zellulose.

1. Historische Übersicht über die Ergebnisse der bisherigen Röntgenuntersuchungen.

In einer für die Zellulosechemie grundlegenden Arbeit zeigten Sponsler und Dore (1926), daß die röntgenographisch gefundene Periode von 10,25 Å sich ungezwungen durch Hauptvalenzketten parallel zur Faserachse aus pyranoiden Glukoseresten deuten läßt, welche nach Fig. 2 abwechselnd glukosidisch und ätherartig in 1,1- und 4,4-Stellung gebunden sind[12, 13]) und durch Nebenvalenzen seitlich zusammengehalten werden. Haworth[14]) wies (1927/28) auf Grund seiner wichtigen Forschungsergebnisse nach, daß diese ätherartige Bindung nicht zutrifft, sondern die glukosidische 1,4-Bindung.

Im Jahre 1928 faßten K. H. Meyer und Mark[15]) die verschiedenen Ergebnisse zusammen und übernahmen das Sponsler-Doresche — von Haworth verbesserte — Modell der Hauptvalenzketten im Rahmen der kristallographischen Strukturtheorie durch Einfügen derselben in eine rhombische oder monokline Elementarzelle im Rahmen der Raumgruppen V_3, V_4

haupten mußte (Karrer, Pringsheim, Bergmann, Hess), wonach die Polysaccharide im Grunde eigentlich auch nur niedermolekulare Stoffe seien, welche durch spezifische übermolekulare Assoziationskräfte zum festen Kristalliten vereinigt werden. Vgl. das ausführliche kritische Referat von H. Staudinger in Cellulosechemie **20**, 1 (1942).

[10]) J. chem. Soc. London **119**, 196 (1921).

[11]) Angew. Chem. **34**, 385 (1925).

[12]) O. L. Sponsler in W. H. Dore, Colloid Symposium Monogr. **4**, 174 (1926); Zbl. **1928** II, 2527, sprechen von „chains of glucose units", welche durch primäre Valenzen gebunden sind. — Über die Zelldimensionen vgl. O. L. Sponsler, J. gen. Physiol. **11**, 677 (1926); **9**, 211 (1925); **5**, 757 (1923).

[13]) Es sei bemerkt, daß die Verf. auch die anderen Möglichkeiten der hauptvalenzmäßigen Verknüpfung durch 1,4 glukosidische sowie alkoholische Hydroxylgruppen diskutiert haben, sich jedoch für die obengenannte entscheiden. (Vgl. Ref. Cellulosechemie **11**, 186, 1930.)

[14]) W. N. Haworth, J. chem. Soc. Inst. **1927**, 299, T; Helv. chim. Acta **11**, 534 (1928).

[15]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928); es wird die Frage offengelassen, ob die Elementarzelle monoklin oder rhombisch ist.

Tabelle I. Übersicht über die Zelldimensionen der nativen Zellulose.

Nr.	Autor	Jahr	a Å	b Å Faserachse	c Å	$\sphericalangle\beta$	z	VÅ^3	Symmetrie	Material	lit.
1	Herzog und Jancke	1920	8,45	10,2	7,9	90°	2	680	rhombisch		1
2	Polanyi	1921	8,6	10,3	7,8	90°	2	693	rhombisch		2
3	Sponsler	1923	5,40	10,3	6,10	90°	1	340	rhombisch		3
4	Sponsler-Dore	1926	10,8 (8,15)	10,25 (10,25)	12,20 (8,15)	90° (83°)	4 2	1351 675	rhombisch		4
5	Meyer-Mark I	1928	8,70 ± 5	10,30 ± 5	7,85 ± 5	⩽90°	2	695	rhombisch oder monoklin		5
6	Andress I	1928	8,35	10,28	7,96	78°	2	668	monoklin		6
7	Herzog-Jancke	1928	16,05	10,35	8,84	90°	4	1470	rhombisch		7
8	Meyer-Mark-v. Susich II	1928	8,3	10,3	7,9	84°	2	672	monoklin		8
9	Andress II	1929	8,23	10,28	7,84	84°	2	652	monoklin	native Ramiefasern	9
10	Sponsler	1930	10,7	10,3	12,2	~90°	4	1350	monoklin	Valonia ventricosa	10
11	Yoshida und Matsumoto	1931	7,79	10,26	7,79	90°	2	624	tetragonal?	natürliche Zellulose	11
12	Atsuki und Ishiwara	1933	8,61	10,40	7,85	85°10′	2	698	monoklin	gereinigte Hanf- und Baumwollfasern	12
13	Yoshida und Park	1934	8,22	10,33	7,84	84°	2	661	monoklin	native Ramie	13
14	Sauter	1937	10,8	10,4	11,8	85°	4	1315	monoklin	gereinigte B-Zelluose (Prof. Dr. Schmidt)	14
15	Meyer-Misch	1937	8,35	10,3	7,9	84°	2	675	monoklin	höchst orientierte Ramie	15
16	Kubo und Kanamaro	1938	8,05	10,3	7,98	89°	2		monoklin (pseudo-rhombisch)		16
17	Kubo	1940	8,23	10,3	7,92	88,5°	2	671	monoklin (pseudo-rhombisch)	„höchst orientierte Ramie“	17
18	Kubo	1940	8,28	10,3	7,89	83,5°	2	669	monoklin, fast pseudo-tetragonal	native Ramie vom Huflattichtyp	18

1. R. O. Herzog und W. Jancke, Z. Physik **3**, 196 (1920); Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920). — 2. M. Polanyi, Naturwiss. **9**, 288 (1921). — 3. O. L. Sponsler, J. gen. Physiol. **5**, 757 (1923); ebenda **9**, 221, 677 (1926); Nature **120**, 767 (1927). — 4. Colloid Symposium Monogr. **1926**, 147; Übersetzung in Cellulosechem. **11**, 186 (1930). — 5. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928). — 6. Z. physik. Chem., Abt. A **136**, 279 (1928). — 7. Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 235 (1928). — 8. Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 115 (1929); Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 431 (1929). — 9. Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 380 (1929). — 10. Nature **125**, 633 (1930). — 11. Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **14**, 115 (1931). — 12. J. Soc. chem. Ind. Japan **36**, 517 (1933). — 13. Mem. Coll. Sci., a. a. O., Ser. A **17**, 443 (1937). — 14. Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 83 (1937). — 15. Helv. chim. Acta **20**, 232 (1937). — 16. bis 18. Kubo, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 297 (1940).

Anmerkung: Zu 3. Die Kanten a und c sind gegenüber der späteren Zelle 4 halbiert, so daß nicht alle Reflexe richtig indiziert werden können.

Zu 4. Die in () stehenden Werte entsprechen den Kantenlängen der halben Diagonalen 101 und $10\bar{1}$ der rhombischen Zelle zum Vergleich mit der Meyer-Markschen Zelle 8.

Zu 6. Der Winkel = 78° ist fehlerhaft berechnet.

Zu 7. Bei dieser Zelle läßt sich kein direkter Zusammenhang mit denjenigen unter 8. und 14. erkennen.

Zu 8. Die in () stehenden Werte sind die Diagonalen der Zelle zum Vergleich mit der Sponsler-Dore-Zelle 4.

Zu 17. Die „höchstorientierte Ramie“ wurde durch Rückumwandlung aus merzerisierter Ramie mit Glyzerin bei höherer Temperatur erhalten. Nach K. Futino (1939) hat das durch Erhitzen in Glyzerin dargestellte Abbauprodukt an Xanthatfaser ungefähr dieselbe Gitterkonstante.

(z = Zahl der Zellobiosereste im Elementarkörper.)

oder C_2^2, so daß die „Hauptvalenzketten“[16]) parallel zur b-Achse, welche, wie bei Haworth, in 1,4 glukosidischer Bindung verknüpft sind[17]), auf den zweizähligen Schraubenachsen liegen[18]). In weiteren Arbeiten von H. Mark mit K. H. Meyer[19]), v. Susich[20]) und Hengstenberg wurde die Prüfung der Struktur fortgesetzt und aus einer rohen Diskussion der beobachteten Intensitäten der Interferenzpunkte im Faserdiagramm das bekannte Mark-Meyersche Gittermodell der nativen Ramie (Fig. 3) koordinatenmäßig angenähert festgelegt unter Annahme völlig ebener Glukoseringe. Eine weitergehende Prüfung des Strukturmodells wurde von Andress[21]) an Hand der Röntgeninterferenzen vorgenommen und einige Verbesserungen, besonders hinsichtlich der räumlichen Beschaffenheit der Pyranoseringe, angebracht.

Es hat nicht an kritischen Stellungnahmen zum Meyer-Markschen Modell der Zellulose gefehlt[17]), unter denen hier insbesondere die Arbeiten von Sauter[22]) sowie Kiessig[23]) genannt seien, die sich auf neue eigene Versuchsergebnisse stützten (s. u.!).

In einer späteren Arbeit[24]) nahmen Meyer und Misch kritisch Stellung zum Andress-schen Strukturmodell der nativen Zellulose, da es mit allgemein angenommenen interatomaren Abständen zum Teil in Widerspruch steht, und veränderten das Hauptvalenzkettenmodell in mehrfacher Hinsicht, einmal durch erneute Annahme spannungsloser, räumlicher Pyranoseringe der Sachse-Mohr-Form[25]), sodann durch verschiedene Stellung räumlich benachbarter Ketten, worauf unten näher eingegangen wird.

Ferner wird auf die zusammenfassenden Berichte über den Feinbau der Zellulosefasern von Meyer und van der Wyk[26]) sowie über den mizellaren, makromolekularen und übermolekularen Bau der Zellulose von H. Staudinger[27]) hingewiesen, in welchen die verschiedenen Auffassungen kritisch diskutiert und insbesondere bei Staudinger in ihrer historischen Bedeutung gewürdigt werden.

2. Kritische Diskussion der bisherigen verschiedenen Strukturmodelle.

Wir wollen im folgenden die Vorzüge und Nachteile der einzelnen bisher aufgestellten Modelle der nativen Zellulose noch einmal diskutieren, nachdem dies bisher hauptsächlich vom chemischen, weniger vom Standpunkt der Kristallstrukturlehre aus geschehen ist.

a) Modell von Sponsler-Dore 1926[28]). Ein Schema des Modells ist in Fig. 4 wiedergegeben.

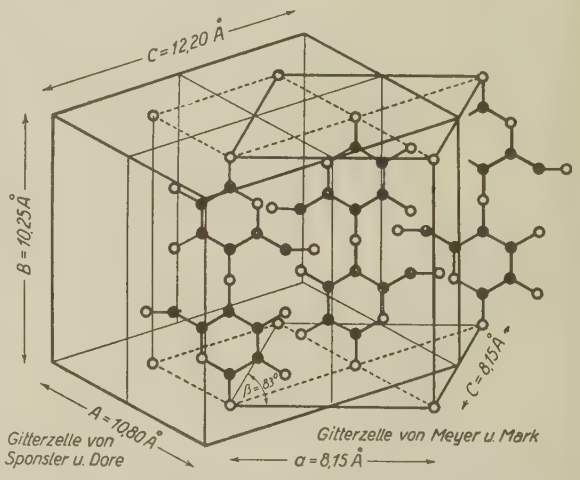


Fig. 4. Strukturmodell der nativen Zellulose nach Sponsler und Dore. Außer der größeren Gitterzelle von Sponsler und Dore ist die von Meyer und Mark gewählte Elementarzelle eingezeichnet (nach Kiessig).

[16]) Die Ausdrücke „Hauptvalenzketten“ usw. nehmen Mark und Meyer für sich in Anspruch (1928); vgl. K. H. Meyer und A. Z. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941).

[17]) K. Hess und C. Trogus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1982 (1928) haben aus dem Debye-Scherrer-Diagramm von Biosan und seinen Derivaten mit denen von Hydratzellulose und Zellulosederivaten und anderen physikalisch-chemischen Überlegungen das von Sponsler-Dore sowie von Meyer-Mark vorgeschlagene Strukturmodell mit Hauptvalenzketten abgelehnt und eine andere Struktur, ähnlich wie Zellobiosan, angegeben, die jedoch mit den räumlichen Verhältnissen unverträglich ist und daher hier nicht weiter diskutiert werden soll.

[18]) Wegen der Aufspaltung einiger Interferenzlinien wird die monokline Raumgruppe C_2^2 als wahrscheinlicher angesehen als die rhombische.

[19]) H. Mark und K. H. Meyer, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 115 (1929).

[20]) H. Mark und G. v. Susich, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 431 (1929).

[21]) K. R. Andress, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 380 (1929).

[22]) E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 83 (1937). Einwände und neue Strukturvorschläge Sauters sind jedoch nicht ohne starken Widerspruch geblieben. Vgl. S. I. Gross und G. L. Clark, Z. Kristallogr. **99**, 357 (1938); H. Mark und K. H. Meyer, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 232; **38**, 395 (1935); vgl. auch Kiessig, a. a. O., S. 81ff.

[23]) H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 43, 79 (1939). Dieser Autor gibt eine historische Darstellung der verschiedenen Strukturvorschläge unter besonderer Würdigung der schöpferischen Leistung von Sponsler und Dore.

[24]) K. H. Meyer und L. Misch, Helv. chim. Acta **20**, 232 (1937).

[25]) E. Schiebold, Untersuchungen über die Gitter von Zuckern. Veröffentlichung demnächst.

[26]) K. H. Meyer und A. J. v. d. Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941). Die Darstellung läßt leider zum Teil die nötige Objektivität in der Beurteilung der Arbeiten anderer Autoren vermissen.

[27]) H. Staudinger, Cellulosechem. **20**, 1 (1942).

[28]) Vgl. Sponsler und Dore, Colloid Symposium Monogr. **1926** a. a. O.; J. Amer. chem. Soc. **50**, 1940 (1928).

geben. Außer der rhombischen Elementarzelle von Sponsler-Dore ist diejenige von Andress-Meyer-Mark eingezeichnet. Beide Zellen hängen in einfacher rationaler Weise zusammen (s. u.). Man ersieht aus dem Schema, daß die relative Stellung der Hauptvalenzketten parallel zur Faserachse zueinander mit ihren Fußpunkten in $^1/_4 0^1/_4$; $^1/_4 0^3/_4$, $^3/_4 0^1/_4$, $^3/_4 0^3/_4$ (rhombisch) bzw. in 000 und $^1/_2 0^1/_2$ (monoklin) von Sponsler-Dore bereits richtig angenommen wurde, insbesondere auch die Lage der Glukoseringe, welche bei rhombischer Aufstellung in der Ebene (101), bei monokliner in der Ebene (001) liegen. Der rhombische Elementarkörper mit den in Tabelle I angegebenen Dimensionen vermag die Lage der beobachteten Interferenzen zwar im allgemeinen zu erklären, wie Kiessig[29]) nachgewiesen hat. Bei den inneren Interferenzen treten jedoch stärkere Abweichungen auf[30,31]). Das Modell enthält bereits den spannungsfreien Glukosering[32]) (starre Sachse-Mohr-Form), welcher erst viel später von Meyer und Misch[33]) übernommen wurde.

Das Sponsler-Doresche Hauptvalenzketten-Modell enthält keine Schraubenachsen und ermöglicht daher grundsätzlich das Auftreten ungerader Ordnungen der diatropen Netzebene (010); im Gegensatz zum Modell mit β-glukosidischer 1,4-Bindung in Schraubenstellung der Glukosereste (s. u.)[34]).

Trotz dieser augenscheinlichen Vorzüge kann jedoch das rhombische Sponsler-Doresche Modell nicht in allen Punkten richtig sein, wie aus folgenden Gründen hervorgeht:

1. Die abwechselnde glukosidische 1,1- und 1,4-Bindung der Glukosereste wurde bereits von Haworth[35]) aus chemischen Gründen abgelehnt[36]).

2. Die Bedingung für rhombische Indizierung ist nicht genau erfüllt, so daß der Elementarkörper — wie bereits bemerkt — schwach monoklin ($\beta > 90^0$) sein muß.

3. Die angegebenen Molekülläger lassen sich nicht mit der Symmetrie irgendeiner rhombischer Raumgruppe vereinbaren[37]). Die Bevorzugung der Ebene (101) vor der rhombisch kristallographisch gleichberechtigten Ebene ($10\bar{1}$) ist aus diesem Grunde nicht gerechtfertigt.

4. Die Gleichrichtung benachbarter Parallelketten, d. h. eine polare Anordnung, ist mit dem Verhalten der Molekülfäden beim Koagulieren schwer in Einklang zu bringen[38]). Ferner kann die relative Lage der Anfangspunkte beider Ketten in der Fig. 4 nicht richtig sein, da sie den Intensitätsverhältnissen der 0k0-Interferenzen widerspricht, wie unten ausführlicher bewiesen wird ($k = 1, 2, 3 \ldots$).

Trotz dieser Mängel stellt das Sponsler-Doresche Modell die Grundlage für alle späteren Zellulosemodelle dar.

b) Das Modell von Haworth 1928. Haworth[39]) machte nach Ablehnung des Vorschlages von Sponsler-Dore aus chemischen Gründen einen eigenen Vorschlag eines räumlichen Modells mit 1,4-glukosidischer Bindung zu Hauptvalenzketten, wie in Fig. 5 gezeigt wird. Die Glukoseringe sind dabei so gegeneinander verdreht, daß sie mit den Kanten 1—2 und 4—5 in zweizähliger Schraubenstellung einander parallel liegen, wodurch ungeschlossene Sechsecke entstehen. Ähnliches gilt für die gegenseitige Stellung benachbarter Hauptvalenzketten, so daß eine Art pseudohexagonales Netz von Sechsecken entsteht.

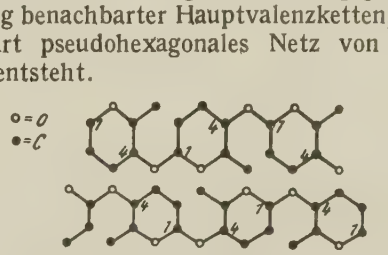


Fig. 5. Raummodell der nativen Zellulose nach Haworth.

Wenn dieses Raummodell auch das erste ist, welches die Glukoseringe in chemisch richtiger Verknüpfung enthält, so müssen doch schwer-

[29]) H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B 43, 79 (1939).

[30]) Dies wurde später von E. Sauter ausgeführt, welcher an Hand seines umfangreichen Materials eine monokline, pseudorhombische Gitterzelle nach Fig. 8 aufstellte (s. u.).

[31]) Die Bedenken bei Mark und Meyer, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 118 (1929), sind nicht stichhaltig, da sie sich auf einen älteren von Sponsler angegebenen Elementarkörper beziehen. In dem größeren rhombischen Elementarkörper wird die fragliche Interferenz richtig als (111) wiedergegeben. Vgl. Kiessig, a. a. O.

[32]) Unter Zugrundelegung der Braggschen Atomradien und des Tetraederwinkels.

[33]) Vgl. Meyer und Misch, a. a. O.

[34]) Kiessig, a. a. O., bemängelt an diesem Modell, daß (010) und (030) mit größerer Intensität auftreten müßten als beobachtet wurde, man muß aber noch die relative Verschiebungsmöglichkeit benachbarter Ketten bei der Intensitätsdiskussion in Betracht ziehen.

[35]) Im ursprünglichen Modell von Meyer—Mark bzw. Andress war diese Form wieder zugunsten eines ebenen bzw. nahezu ebenen Glukoseringes aufgegeben worden.

[36]) Wie Polanyi [Naturwiss. 16, 263 (1928)] bemerkt hat, ist diese Anordnung auch nicht mit der optischen Asymmetrie der Glukosereste vereinbar.

[37]) Auf diesen Punkt, der mir der entscheidende zu sein scheint, ist bisher nicht hingewiesen worden.

[38]) Vgl. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940), 222.

[39]) W. N. Haworth, Helv. chim. Acta 11, 534 (1928).

wiegende Bedenken dagegen geltend gemacht werden[40]). Einerseits gibt das Modell nicht genau die richtige Periode parallel zur Faserachse, andererseits bringt es die Atome in den ungeschlossenen Sechsecken, z. B. C_2, C_6 benachbarter Ringe in zu kleinem Abstand (ca. 1,5 Å), trotzdem sie nicht hauptvalenzmäßig gebunden sind[41]). Außerdem läßt das Modell nach der gezeichneten Anordnung keinen Raum für die Substituenten an den Ring-C-Atomen, insbesondere die OH-Gruppen. Haworth hat diesen Vorschlag, welcher, soweit ersichtlich, auch keiner Prüfung an Hand von Röntgeninterferenzen unterzogen wurde, stillschweigend wieder fallen lassen[42]).

c) Modell von Meyer-Mark 1928[43]). Dieses Modell (Fig. 3) unterscheidet sich von dem Sponsler-Doreschen Modell der Fig. 4 hauptsächlich durch die 1,4-Verknüpfung der Glukosereste in Schraubenstellung || [010], sowie andere Dimensionen der monoklinen Gitterzelle. Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle II wiedergegeben.

Als Vorzüge dieses Modells sind zu erwähnen, daß es

1. alle zur Zeit seiner Aufstellung bekannten Interferenzen der nativen Zellulose richtig wiedergibt, dadurch, daß die Elementarzelle monoklin gewählt wird[44, 45]),

Tabelle II. Koordinaten der Atomlagen im Elementarkörper der nativen Ramie nach H. Mark und K. H. Meyer.

	O-Atom		
1	0	0	0,88
2	0,28	0,16	0,08
3	0,28	0,34	0,92
4	0,86	0,19	0,02
5	0,54	0,33	0
6	0	0,50	0,12
7	0,72	0,66	0,92
8	0,72	0,84	0,08
9	0,14	0,69	0,98
10	0,46	0,83	0

und 10 O-Atome mit $x + 0{,}5$; $y + 0{,}73$; $z + 0{,}5$.

	C-Atom		
1	0	0,11	0
2	0,17	0,17	0
3	0,17	0,33	0
6	0	0,39	0
5	0,87	0,30	0
6	0,69	0,36	0
7	0	0,61	0
8	0,83	0,67	0
9	0,83	0,83	0
10	0	0,89	0
11	0,13	0,80	0
12	0,31	0,86	0

und 12 C-Atome mit $x + 0{,}5$; $y + 0{,}73$; $z + 0{,}5$.

2. hinsichtlich der angegebenen Koordinaten der Atome im Gitter in — wenn auch nur rohem — Einklang mit den beobachteten Intensitäten der nativen Ramie steht und das Fehlen anderer Reflexe erklärt[46]),

3. die von Haworth als richtig erkannte β-glukosidische Verknüpfung der Glukosereste bzw. der Zellobiosereste berücksichtigt und mit den allgemein angenommenen Atomradien auch räumlich den Anforderungen genügt.

Insofern ist dieses Modell als eine wesentliche Verbesserung des Sponsler-Doreschen zu bezeichnen, wenn auch andererseits Bedenken dagegen geltend gemacht werden können. Die Kritik bezieht sich insbesondere auf folgende Punkte:

1. Das Modell mit der Anordnung der Ketten in der Raumgruppe C_2^2 verbietet das Auftreten ungerader Ordnungen der Reflexe von (0k0) (diatrope Netzebene); letztere wurden aber — wenn auch nur schwach — bzw. sehr schwach

[40]) Vgl. auch K. H. Meyer, Buch, S. 227.

[41]) Dieser Fehler würde sich durch gegenseitige Verdrehung der Ringe bis zu einem gewissen Grade beheben lassen, dabei geht jedoch das Charakteristische der Anordnung verloren.

[42]) H. Kiessig, a. a. O., bemerkt mit Recht, daß die Sponsler-Doresche Arbeit in der Literatur nicht genügend beachtet worden ist und daß Meyer und Mark die gittermäßige Anordnung der Glukoseketten mit den von Sponsler und Dore gegebenen Abständen übernommen haben, ohne im einzelnen darauf hinzuweisen.

[43]) H. Mark und K. H. Meyer, Z. physik. Chem., Abt. B, 2, 115 (1928).

[44]) E. Sauter, a. a. O., kommt bei der Indizierung seiner Faserdiagramme durch Übertragung aller beobachteten Interferenzen in das reziproke Schichtlinienfeld zur Feststellung, „daß die Mark-Meyersche Indizierung zwar nicht so scharf die Gitterpunkte liefert wie die Sponsler-Doresche (mit der Abänderung durch Sauter), aber doch auch immer nahe Gitterpunkte aufzuweisen hat". „Es liegt hier anscheinend der merkwürdige Fall vor, daß zwei verschiedene Gitter ein Faserdiagramm zu deuten gestatten."

[45]) Eine weitere Stütze für den zugrunde gelegten Elementarkörper bilden die Befunde der Durchstrahlungs- und Röntgen-Goniometeraufnahmen an höher orientierten Präparaten von Tunicin sowie biosynthetische Zellulose (B-Zellulose), welche hier nicht besprochen werden soll. Auffällig ist, daß nicht die dichtest besetzte Ebene der Zellobioseketten (002), sondern die im Winkel von ca. 45° schräg dazu liegende (101)-Ebene mit der Folienebene zusammenfällt. (Vgl. Mark und v. Susich, Z. physik. Chem., a. a. O.)

[46]) Bei dem von Mark und Meyer [Berl. Ber. 61, 593 (1928)] zuerst beschriebenen Modell ist dies nicht der Fall, da die beiden benachbarten Ketten in 000 und $^1/_2\,0\,^1/_2$ noch nicht die richtige relative Verschiebung zueinander aufweisen. (Vgl. auch Fig. 3a bei Mark und Meyer, Z. physik. Chem., Abt. B, a. a. O., 121.) In den in diesen Arbeiten angegebenen Figuren 2b und 3b sind noch Widersprüche hinsichtlich der Lage verschiedener Atome vorhanden.

mehrfach beobachtet[47]), woraus folgt, daß die Anordnung in den Ketten von der schraubenartigen Symmetrie irgendwie abweichen muß[48]).

2. Das Modell zeigt zum Teil beträchtliche Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten, insbesondere beim Reflex 023, aber auch bei 042 und den diatropen Reflexen, so daß die angegebenen Koordinaten jedenfalls noch abgeändert werden müssen.

3. Die Parallelrichtung aller Hauptvalenzketten längs der b-Achse gibt dem Zellulosemodell eine ausgesprochen polare Natur, die mit verschiedenen Tatsachen in Widerspruch steht. K. H. Meyer[49]) hat später selbst auf diesen Punkt hingewiesen auf Grund von Beobachtungen über die Umwandlung von Hydratzellulose beim Erhitzen, welche unter Erhaltung der äußeren Form vor sich geht, so daß man auch eine gleichartig entgegengesetzte Lage benachbarter Ketten in beiden Modifikationen annehmen muß[50]). Dafür spricht auch die tatsächlich beobachtete Anordnung des entgegengesetzten Verlaufs benachbarter Ketten im Chitin[51]) sowie das Verhalten verschiedener Zellulosederivate[52]).

4. Auch gegen die von Mark und Meyer angenommene Ringform sind Bedenken zu erheben. Nach den Koordinaten in Tabelle II (a. a. O.) liegen alle 6 C-Atome sowie die Hydroxylgruppe von C_6 in einer Ebene und das Ringsauerstoffatom nur ganz wenig außerhalb derselben. Ein derartiger ebener Glukosering ist aber nach den Betrachtungen an den Zuckern (loc. cit.) nicht spannungsfrei und wenig wahrscheinlich, da Cox[53]) — wie oben bemerkt wurde — bereits mit Sicherheit nachgewiesen hat, daß bei ebener Anordnung der 5 Ringkohlenstoffatome im Zuckerring zum mindesten das Ringsauerstoffatom ziemlich weit ($\pm$ 1 Å) herausragen muß. Auch aus Intensitätsgründen kann diese ebene Ringform ausgeschlossen werden, wie später gezeigt wird[54]).

5. Gegen das Modell sind auch aus dem Grunde Einwände zu machen, weil es eine räumliche Verknüpfung der noch freien Hydroxylgruppen benachbarter Ketten (O_2, O_3, O_5) — ähnlich wie in den Zuckern — nicht ermöglicht[55]). Wie die Zusammenstellung in der Tabelle VI zeigt,

---

[47]) Ein sehr schwacher Reflex 030 wurde bereits in der Arbeit von Mark und Meyer (Z. physik. Chem., a. a. O., S. 118 und 227) diskutiert und daraus gefolgert, daß die Raumgruppe C_2^2 nicht genau zutrifft, die Glukosereste sollen in der Faserrichtung nicht exakt mit der Symmetrie einer zweizähligen Schraubenachse angeordnet sein, sondern nur in gewisser Näherung. Die Autoren kommen zum Schluß: „Jedenfalls läßt diese Reflexion unser Modell wiederum als erste Näherung erscheinen, die in dem Sinne zu verfeinern ist, daß eine O-Brücke mit der zweitnächsten translatorisch identisch, mit der nächsten zwar ähnlich, aber nicht völlig kristallographisch gleichwertig ist." Sauter, a. a. O., wollte zuerst den ungeraden Basisreflex 050 mit großer Intensität gefunden haben [Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 83 (1937)], was aber von Meyer und Mark bestritten und von Sauter in einer folgenden Arbeit richtiggestellt wurde [E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B **7**, 161 (1937)]. Eine sorgfältige Nachprüfung und Diskussion schiefer Aufnahmen mit zum Teil an Steinsalz monochromatisierter Cu—K-Strahlung durch Kiessig (Z. physik. Chem., a. a. O.) ergab unzweifelhaft das Vorhandensein fast aller ungeraden Ordnungen bis zur 5. an 0k0, von denen 010 ss., 050 nur äußerst schwach, 030 schwach, aber sehr deutlich vorhanden ist.

[48]) Vgl. auch Kiessig, a. a. O., S. 90. In Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941) machen Meyer und van der Wyk für das Auftreten ungerader Ordnungen von 0k0 in erster Linie Gitterstörungen verantwortlich, z. B. durch sporadische Einlagerung von anderen Bauelementen oder besonders durch schwache Verbiegung der „Kristallite", wodurch aber weder die Lage der Atome im Elementarkörper, noch die Symmetrie des eigentlichen Gitters merklich beeinflußt werden soll.

Der Einwand, daß die kristallisierten Bereiche der Zellulose keineswegs ideale Kristalle sein können, erscheint gerechtfertigt, wodurch natürlich eine sichere Intensitätsdiskussion auf Grund von Modellbetrachtungen erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird. An anderer Stelle (Meyer und Mark, Hochpolymere Chemie II, S. 225) erwähnt K. H. Meyer beiläufig, daß nach einer Abschätzung von van der Wyk ein Herausbewegen des C_6-Atoms aus der kristallographisch vorgeschriebenen Lage um 0,1 Å bereits genügt, um den „verbotenen Reflex" 030 mit der beobachteten Intensität hervorzubringen; nach meiner Rechnung genügt aber dieser geringe Betrag nicht (s. u.). Letzteres wird dadurch verständlich, daß beide Elementarzellen in einem (nahezu) rationalen Verhältnis der Grundvektoren stehen.

[49]) K. H. Meyer, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 266 (1937).

[50]) In seinem Buch, a. a. O., S. 228, behauptet K. H. Meyer, daß Meyer und Mark bei ihrem Modell die Anordnung mit gleicher Richtung aller Ketten mit Rücksicht auf das Wachstum in der Pflanze vor der anderen bevorzugt hätten, ohne jedoch den Fall entgegengesetzter Richtung prinzipiell auszuschließen. In ihrer ausführlichen Arbeit (Z. physik. Chem., a. a. O.) ist aber von dieser Alternative nicht die Rede.

[51]) Vgl. K. H. Meyer und G. W. Pankow, Helv. chim. Acta **18**, 599 (1935).

[52]) Meyer und Misch, Helv. chim. Acta **20**, a. a. O., gehen sogar so weit zu behaupten, daß sich die Anordnung von zwei entgegengesetzt gerichteten Kettenfamilien in allen Zellulosederivaten wiederfinden sollte.

[53]) Vgl. Cox, Goodwin und Wagstaff, a. a. O.

[54]) In seinem Buch: Die hochpolymeren Verbindungen schreibt K. H. Meyer (a. a. O., S. 227), daß die Zellobioseketten im Mark-Meyerschen Modell spannungsfrei sind. Davon ist in der Originalarbeit nichts erwähnt; es ist auch tatsächlich nach der Ringform nicht der Fall.

[55]) Da dies auch beim Modell von Andress der Fall ist, so spricht dieses Argument überhaupt gegen die Gleichrichtung aller Hauptvalenzketten im Zellulosegitter.

haben O_2 und O_3 nur je einen Nachbarn O_5 in der benachbarten Kette im Abstand > 3 Å; O_5 hat zwar zwei Nachbarn O_2 und O_3 im Abstand 2,92 Å bzw. 2,40 Å, jedoch ist der Winkel der Dipolrichtungen am O_5-Atom nur ca. 40° und nicht — wie man nach den besprochenen Ergebnissen erwarten sollte — ungefähr gleich dem Tetraederwinkel [56]).

Aus dieser kritischen Betrachtung geht hervor, daß das Modell von Mark und Meyer in wesentlichen Punkten nicht zutreffend ist.

d) Modell von Andress 1929[57]). Der von Andress gewählte Elementarkörper[58]), welcher mit demjenigen von Mark und Meyer fast übereinstimmt, hat den Vorteil, daß er relativ klein ist und trotzdem alle beobachteten Interferenzen genügend genau wiedergibt, und daß die Indizierung die Verwandschaft mit dem Diagramm der „Knechtschen Verbindung" erkennen läßt (Tab. III). Die Änderung des Andressschen Strukturmodells gegenüber dem Mark-Meyerschen Modell ist geringfügig, sie besteht in der Hauptsache darin, daß das ganze Kohlenstoffgerüst mitsamt den Sauerstoffatomen 1 und 6 in einer Ebene und das Ringsauerstoffatom nur wenig außerhalb liegt. (Die C-Atome bilden Winkel von 144—118°.) Wie die Fig. 6 erkennen läßt, sind die Glukose-

Tabelle III.
Koordinaten der Atomlagen im Elementarkörper der nativen Ramie nach K. R. Andress.

	O-Atome		
1	0,08	0	0
2	0,28	0,16	0,08
3	0,28	0,34	0,92
6	0,86	0,19	0,02
5	0,54	0,33	0
6	0,92	0,50	0
7	0,72	0,66	0,92
8	0,72	0,84	0,08
9	0,14	0,69	0,98
10	0,46	0,83	0

und 10 O-Atome mit $m + 0{,}5$; $n + 0{,}73$; $p + 0{,}5$.

	C-Atome		
1	0	0,11	0
2	0,17	0,17	0
3	0,17	0,33	0
4	0	0,39	0
5	0,87	0,30	0
6	0,69	0,36	0
7	0	0,61	0
8	0,83	0,67	0
9	0,83	0,83	0
10	0	0,89	0
11	0,13	0,80	0
12	0,31	0,86	0

und 12 C-Atome mit $m + 0{,}5$; $n + 0{,}73$; $p + 0{,}5$.

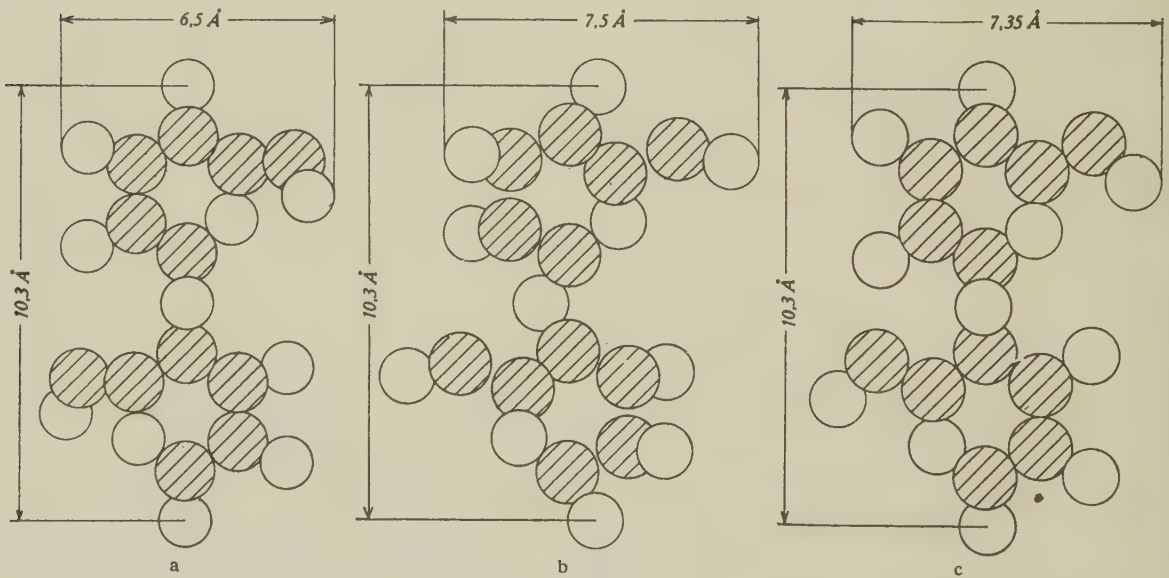


Fig. 6. Gegenüberstellung der Ketten von Zellobiose a) nach Mark—Meyer, b) nach Andress und c) nach Meyer und Misch.

[56]) In seinem Buch, a. a. O., S. 229, sagt K. H. Meyer: „Ein wesentlicher Zug des neuen wie auch des ersten Meyer-Markschen Modells ist die Verschiedenheit der Bindungen, Hauptvalenzbindungen vom Zellobiosetyp entlang der Faserachse einerseits und andererseits senkrecht dazu Nebenvalenzbindungen durch Hydroxylgruppen und Wasserstoffatome. Das Letztere trifft jedenfalls nicht zu, da nach Lage der O-Atome eine Wasserstoffbrückenbindung der Ketten zu Netzen parallel zur a-Achse, jedoch nicht räumlich möglich ist.

[57]) K. R. Andress, Z. physik. Chem., Abt. B 2, 380 (1929). Die hier angegebenen Gitterkonstanten weichen etwas von den früher berechneten ab (vgl. Tab).

[58]) K. R. Andress, Z. physik. Chem., Abt. A 136, 281 (1928). Der dort angegebene Winkel von 78° ist fehlerhaft und wurde in der späteren Arbeit (vgl. Fußnote 57) berichtigt.

ringe in ihrer Ebene mehr gegeneinander geneigt als im Mark-Meyerschen Modell, auch ist die alkoholische Hydroxylgruppe (O_5) am C_6-Atom mehr gestreckt. Hierdurch wird zwar eine etwas bessere Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Interferenzen erzielt, insbesondere werden gewisse noch bestehende Unstimmigkeiten, z. B. bei 023, 320, 032, 230 gemildert.

1. Gegen dieses Modell lassen sich grundsätzlich die gleichen Einwände erheben wie gegen das Mark-Meyersche, insbesondere hinsichtlich der Annahme, daß die Raumgruppe C_2^2 streng zutrifft[59]).

2. Weiter ist noch zu bemerken, daß im Gegensatz zu Andress' Auffassung die Wiedergabe der Intensität keineswegs ausnahmslos gut ist. Abgesehen von den diatropen Reflexen, deren Intensität nicht ohne weiteres mit denjenigen der übrigen Interferenzen vergleichbar ist, sind z. B. folgende Unstimmigkeiten zu bemängeln[60]).

Bei den Äquatorinterferenzen sind 201, $20\bar{1}$, 102, $10\bar{2}$, 202, 301, $30\bar{1}$ sicher zu klein berechnet, da die Reflexe von 103 und $10\bar{3}$ allein das Auftreten des mittelstarken Maximums nicht erklären können. Andererseits ist 004 sicher zu groß berechnet, da an dieser Stelle nur ein schwaches Maximum gefunden wird. Nach der Rechnung sollte aber 004 mit 101 bzw. $10\bar{1}$ vergleichbar sein.

Daraus geht hervor, daß der Glukosering mehr gewellt ist, als Andress angenommen hat.

Auf der ersten Schichtlinie sind 111 und $11\bar{1}$ sowie 312 sicher zu groß berechnet, da an diesen Stellen nur schwache Maxima vorhanden sind. Auf der zweiten Schichtlinie ist ebenso 220 und 022 entschieden zu groß berechnet, ebenso 222, $22\bar{2}$ und 320; nach der Rechnung müßten diese Maxima mit den starken Interferenzen 120 und 021 vergleichbar sein, was aber nicht der Fall ist.

Infolge der Nichtberücksichtigung der Abhängigkeit des atomaren Streuvermögens vom Streuwinkel, das für die C- und O-Atome verschieden verläuft (vgl. Fig. 7), ist die berechnete Intensität der höher indizierten Reflexe wahrscheinlich zu hoch; außerdem muß man sich

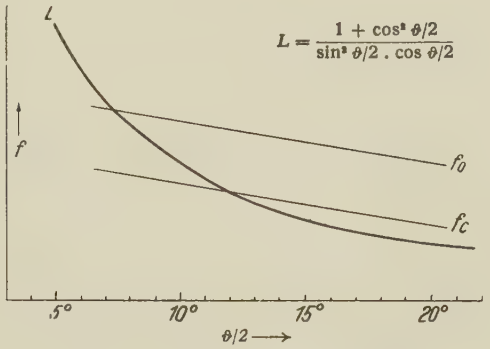


Fig. 7. Atomares Streuvermögen von Kohlenstoff (f_C) und Sauerstoff (f_0) in Abhängigkeit vom halben Streuwinkel ($\vartheta/2$). In dem betrachteten Winkelbereich können die Kurven als nahezu geradlinig bezeichnet werden. In die Figur ist gleichzeitig der Verlauf (L) des Lorentzfaktors $L = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2}$ eingetragen.

wundern, daß bei der ganz rohen Annahme eines konstanten Streuvermögens überhaupt eine relativ befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde[61]).

3. Als besonders schwerwiegender Einwand muß ferner gelten, daß die nach dem Andressschen Koordinaten berechneten interatomaren Abstände der C—C- und C—O-Atome nicht den üblichen entsprechen. Insbesondere ist der Abstand O_4 bis $O_5 = 1{,}20$ Å zu klein für die einfache C—O-Valenzbindung ($\geqslant 1{,}46$ Å). Auch die Abstände zwischen den O-Atomen an den C_6- und C_3-Atomen benachbarter Ketten sind zu klein (2,3 Å statt 2,7 Å)[62]).

4. In ähnlicher Weise wie beim Meyer-Markschen Modell läßt sich zeigen, daß die Lage

[59]) Im Gegensatz zu Meyer-Mark (a. a. O.) erwähnt Andress in seiner Arbeit überhaupt nichts von den aufgefundenen ungeraden Ordnungen an 0k0, z. B. 030; sondern schließt aus dem Fehlen ungerader Ordnungen auf die Raumgruppe C_2^2. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, wie an anderer Stelle gezeigt wird.

[60]) Vgl. die Zusammenstellung später; hierbei sind die von Andress in seiner Originalarbeit angegebenen Zahlen mit dem Faktor 111 multipliziert, um vergleichbare Werte mit anderen Autoren zu erhalten.

[61]) K. R. Andress benutzte in seiner Intensitätsformel auch den Drehwinkelfaktor $= 1/\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \varrho a}{\sin \vartheta}\right)^2}$. Dieser Faktor wird bei Drehkristalldiagrammen verwendet, weil je nach der Lage der reflektierenden Netzebenen zur Drehachse bei konstanter Winkelgeschwindigkeit die Zeit des Durchgangs einer Netzebene durch den Reflexionsbereich verschieden ist. Vgl. E. Schiebold, Die Drehkristallmethode, in: Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **11**, 113 (1927), Jena, G. Fischer; s. a. Halla-Mark, Buch, a. a. O., S. 238ff. Die Verwendung dieses Faktors bei Faseraufnahmen am feststehenden Präparat ist unzulässig bzw. unlogisch, da hier wegen der statistischen Lagerung der Kristallite alle reflektierenden Netzebenen sich dauernd in Reflexionsstellung befinden. Da dieser Drehfaktor nach Tabelle II bei Andress Werte zwischen 1 (paratrope Netzebene) und 4 (diatrope Netzebene) zeigt, müssen die berechneten Intensitäten, insbesondere der höheren Schichtlinien, stark reduziert werden und geben dann keine befriedigende Übereinstimmung mehr (das gleiche gilt übrigens für die Rechnung bei Meyer-Misch, a. a. O.).

[62]) Vgl. auch die Kritik am Andressschen Modell bei Meyer und Misch (Helv. chim. Acta **20**, a. a. O.), die sich eigentlich mit gleicher Berechtigung auch gegen das grundsätzlich gleichartige Modell von Mark-Meyer wenden müßte.

der freien Hydroxylgruppen benachbarter Ketten keine gegenseitige nebenvalenzmäßige Absättigung (Wasserstoffbrücken) — wie bei den monomeren Zuckern — zuläßt (vgl. Tab. VI).

Außerdem ist der Abstand O_5—O_3 nach den für intermolekulare Distanzen geltenden Regeln zu klein, so daß die Lage von O_κ sicher nicht richtig ist.

Ferner ist an dem Modell noch zu bemängeln, daß die Valenzwinkel von C_4 und C_7 bzw. C_1 und C_{10} nach dem Brückensauerstoffatom O_6 bzw. O_1 stark vom Tetraederwinkel abweichen, wie Fig. 6 lehrt.

e) Modell von Sauter 1936[63]). E. Sauter gelang es mit Hilfe von Zylinder- und Kegelfaserdiagrammen, zum Teil unter Verwendung kristallmonochromatischer Cu-K-Strahlung, den Aufnahmebereich der Schichtlinienreflexe erheblich zu erweitern und bei nativer Ramie die Zahl der vermessenen Interferenzpunkte auf 67 an Stelle der 25 von Mark und Meyer beobachteten zu erhöhen[64]).

1. Auf Grund seines Materials und von Röntgendrehgoniometeraufnahmen an B-Zellulose mit höherer (einkristallähnlicher) Orientierung (Schichtebenendiagramme) wird ein neuer Elementarkörper durch Übertragung des Äquatorschichtebenendiagramms in die Schichtebene des reziproken Gitters hergeleitet. Dieser monokline (pseudorhombische) Elementarkörper mit den Dimensionen

$a = 10{,}8$ Å; $b = 10{,}41$ Å; $c = 11{,}8$ Å; $\beta = 85^0$

stimmt mit dem von Sponsler-Dore angegebenen rhombischen Elementarkörper (1926)

$a = 10{,}8$ Å; $b = 10{,}25$ Å; $c = 12{,}20$ Å; $\beta = 90^0$

bis auf den β-Winkel nahezu überein[65]). Da er vier translatorisch nicht identische Zellobiosereste bzw. 8 Glukosereste enthält, besitzt die Anordnung mehr Freiheitsgrade als die Sponsler-Doresche, bei welcher die relative Lage der Ketten zueinander durch die rhombische Symmetrie festgelegt wird (s. u.).

2. Aus dem Auftreten weiterer bisher nicht beobachteter Interferenzflecke (101, $\bar{1}01$, 100? und 001? in Sauterscher Indizierung) auf dem Äquator kristallmonochromatischer Kegelvolldiagramme von Ramie innerhalb der beobachteten A_1- und A_2-Reflexe wird geschlossen, daß die Fußpunkte der vier Hauptvalenzketten in der Projektion // b-Achse nicht genau die Lagen $^1/_4, 0, ^1/_4$; $^1/_4, 0, ^3/_4$; $^3/_4, 0, ^1/_4$; $^3/_4, 0, ^3/_4$ einnehmen wie bei Sponsler-Dore bzw. Mark-Meyer, sondern davon abweichen, so daß je zwei Ketten durch die Schraubenachsen in der Horizontalprojektion näher verknüpft werden[66]) (Fig. 8). Dies bedeutet, daß die beiden Glukosereste der Zellobioseketten nicht mehr schraubenartig verknüpft zu sein brauchen, sondern eine (ziemlich stark) davon abweichende Lage haben. Die Pyranoseringe sollen in einer Kette nicht parallel liegen, sondern aus den Ebenen (101) herausgedreht sein, so daß aber in den (001)-

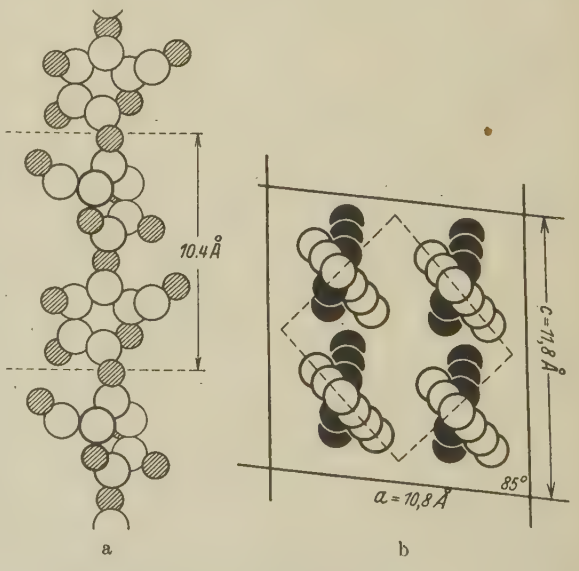


Fig. 8. Räumliche Hauptvalenzkette der nativen Zellulose a). Projektion der Hauptvalenzketten zu je vieren auf die (010)-Fläche des Elementarkörpers (nach Sauter).

[63]) E. Sauter, Habilitationsschrift Universität Freiburg i. Br., veröffentlicht in Z. physik. Chem., Abt. B 35, 83 (1936). — Zu der Angabe E. Sauters in Z. physik. Chem., Abt. B 35, 83 (1937), S. 85, Anm. 1, betr. Entwicklung des Rotations-Goniometrieverfahrens sei bemerkt, daß E. Schiebold über die Drehscheiben-Goniometrie und die Auswertung der bei stetiger Scheibenrotation erhaltenen Diagramme bereits im Jahre 1930 in einem Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde in Heidelberg ausführlich berichtet und praktische Beispiele erläutert hat. Die ursprünglich vorgesehene Drucklegung des Vortrags ist aus äußeren Gründen unterblieben, und Verfasser beschränkte sich auf die kurze Angabe in Erg. techn. Röntgenkunde 2, 87 (1931). Die Tatsache dieses Vortrages scheint Sauter unbekannt geblieben zu sein.

[64]) Eine vollständige Durchmessung der Diagramme unter Intensitätsangabe wurde leider nicht veröffentlicht.

[65]) E. Sauter beweist den monoklinen Charakter der Elementarzelle dadurch, daß im Schiebold-Sauter-Dreh-Goniometerdiagramm eine Zone [100], die diatropen Interferenzen 020, 040 usw. genau senkrecht zur Richtung von 002, 003, 006 liegen. Im Diagramm um die Zone [001] ergibt die Umzeichnung in die Äquatorschichtebene des reziproken Gitters direkt den β-Winkel zu 85°.

[66]) Wie später gezeigt, bedeutet dies, daß die in der Zelle von Mark-Meyer vorhandenen zweizähligen Schraubenachsen E und F fortfallen und nur das Achsensystem der großen Zelle (A—D) übrig bleibt. Infolgedessen liegen die Ketten nicht mehr auf zweizähligen Schraubenachsen (s. u.).

Ebenen die größere streuende Masse verbleibt, wie dies Fig. 8 darstellt[67]). Daß die in 1,4-Stellung glukosidisch verknüpften Hauptvalenzketten asymmetrisch gebaut sind, soll nach Sauter auch aus dem Auftreten der sonst verbotenen Interferenzen ungerader Ordnung der diatropen Ebene (050) hervorgehen.

3. Eine Bestätigung erblickt Sauter (a.a.O.) in der gittermäßigen Verwandschaft zwischen dem Makromolekülgitter der nativen Zellulose und demjenigen des Polyäthylenoxyds[68]), insofern als in beiden Fällen gerade vier Hauptvalenzkettenzüge („Hauptvalenzstangen" nach Sauter) die Basisfläche durchziehen und sich gegenseitig in allgemeiner Lage befinden.

Gegen das Modell von Sauter sind schon von anderer Seite schwerwiegende Bedenken geäußert worden[69]), die nach Vorstehendem indessen nicht in allen Punkten gerechtfertigt erscheinen.

1. Die Nachprüfung der von Sauter gefundenen inneren Interferenzen (100) in einer sorgfältigen Arbeit von H. Kiessig (a. a. O.) ergab, daß bei mit Steinsalz monochromatisierter Cu—K-Strahlung schon bei 35 kV ein gewisser Anteil des kontinuierlichen Spektrums vorhanden ist und an der Ebene A_4 in II. Ordnung mit $\frac{1}{2}\lambda$ der charakteristischen K-Strahlung mit merklicher Intensität reflektiert wird, was Sauter entgangen ist. Die anderen Reflexe bei Verwendung gefilterter Cr—K-Strahlung sind ohne Zweifel auf Fremdstrahlung zurückzuführen. Damit entfällt der Grund für die Annahme einer Abweichung der Ketten aus der symmetrischen Lage[70]).

2. Eine genaue Nachprüfung der Reflexe an der diatropen Netzebene mit Hilfe schiefer (teilweise monochromatischer) Aufnahmen durch Kiessig (a. a. O.) ergab, daß der von Sauter beobachtete intensive Reflex 050 tatsächlich von 051 und 150 herrührt, welche eng benachbart sind, und daß 050 — wenn überhaupt vorhanden — nur äußerst schwach ist. Demgegenüber ist 030 deutlich nachgewiesen, so daß die auch von Sauter vertretene — schon mehrfach erwähnte — Abweichung von der strengen Symmetrie der Raumgruppe C_2^2 sicher vorhanden ist[71]).

3. Die gegen den Elementarkörper von Sauter gemachten Bedenken sind nicht stichhaltig. Wie das reziproke Interferenzfeld für natürliche Zellulose nach den Aufnahmen von Sauter zeigt, erlaubt die angegebene pseudorhombische monokline Elementarzelle im Gegensatz zur der streng rhombischen von Sponsler-Dore eine Indizierung aller beobachteten Interferenzen des Faserdiagramms mit gleicher, wenn nicht größerer Genauigkeit als der Mark-Meyerschen Elementarkörper. Dies ist auch nicht verwunderlich, nachdem schon Bragg[72]) gezeigt hat, daß die Sponslersche Zelle [a = 10,7 Å; b = 12,2 Å; c = 10,3 Å (Faserachse)], welche eine Abweichung des β-Winkels von 2—3° zuläßt, eng mit derjenigen von Mark und von Susich am Tunicin gefundenen (und damit auch der Zelle von Mark und Meyer) zusammenhängt, indem die Faserperiode in beiden Fällen 10,3 Å beträgt und die a- und b-Achsen von Sponsler die Diagonalen der a- und c-Achsen

[67]) E. Sauter kommt zu diesem Schluß dadurch, daß er den sehr starken A_4-Reflex nach seinem Rotations-Goniometerdiagramm nicht im Winkel von 45° zu A_1 und A_2 wie Mark und Meyer, sondern parallel zu A_1 — als (003) in pseudorhombischer Indizierung — annimmt. Dies wird gleichzeitig als eine Stütze für die oben beschriebene asymmetrische Anordnung aufgefaßt; andererseits zwingt diese Annahme dazu, eine wesentliche Veränderung in der Verteilung der streuenden Masse, projiziert auf (100) vorzunehmen, um gleichzeitig die Reflexe 002 und 003 sowie 006 stark zu machen. Dies soll am einfachsten durch Herausdrehen aus der Ebene (001) (nach Fig. 8) geschehen, um die Kettenanordnung als Ganzes zu retten. Sauter drückt dies allerdings nicht in dieser klaren Weise aus, sondern bringt die Herausdrehung der Ebenen aufeinanderfolgender Pyranoseringe mit dem beobachteten Auftreten von 050 der diatropen Ebene in Zusammenhang (a. a. O., S. 101). Hiergegen hat Kiessig, a. a. O., S. 92, mit Recht Bedenken erhoben, wenn auch seine Bemerkung bezüglich der Reflexion A_4 nicht recht verständlich ist.

[68]) Vgl. E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 175 (1933).

[69]) Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 203 (1937); **38**, 395 (1938); B. S. Gross und G. L. Clark, Z. Kristallogr. **99**, 357 (1938), Entgegnung von Sauter, Z. physik. Chem. **43**, 294 (1939); E. Kiessig, ebenda **43**, a. a. O.; letzterer kommt zu dem Urteil: „Hinsichtlich des Vorschlags von Sauter stimmen wir also mit der völligen Ablehnung durch Meyer und Mark überein."

[70]) E. Sauter gibt in seiner Entgegung, a. a. O., selbst zu, daß die mit Cr—K-Strahlung gefundenen „inneren" Reflexe unsicher sind. Ähnliche Bedenken dürften auch gegen die von Yoshida und Park, a. a. O., mit Cr—K-Strahlung gefundenen Interferenzen 100 bzw. 001 nahe am Primärfleck bestehen, obgleich grundsätzlich nicht auszuschließen ist, daß die beobachteten Gitterabstände nur Teilperioden größerer Gitter sind.

[71]) Mark und Meyer [Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 395 (1938)] lehnen die Existenz der Interferenz 030 ab, welche sie ursprünglich selbst gefunden hatten [vgl. Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 127 (1929)] mit der Begründung, daß ein eventueller schwacher Reflex an dieser Stelle durch Fremdsubstanzen (Pentosane) verursacht werden könne. Kiessig, a. a. O., hält dies aber auf Grund von Versuchen an hochgereinigter Ramie für ausgeschlossen.

[72]) W. H. Bragg, Nature **125**, 634 (1930); Sponsler, ebenda, S. 133. Diese Veröffentlichung scheint Kiessig, a. a. O., sowie Gross und Clark, a. a. O., unbekannt geblieben zu sein, da sie davon nichts erwähnen und diese Gitterbeziehungen nochmals ausführlich herleiten.

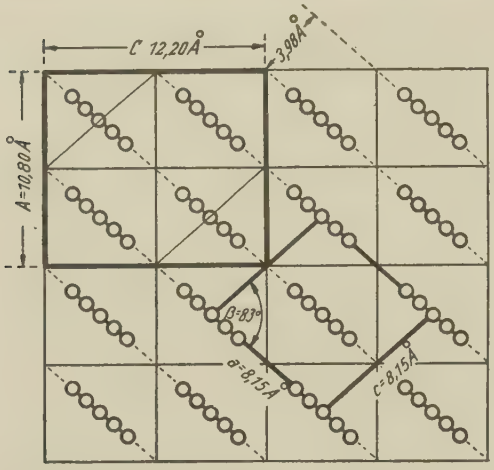


Fig. 9. Linearer Zusammenhang der Achsen der Elementarkörper von Sponsler—Dore und Mark—Meyer.

von Mark und v. Susich sind. Aus der Fig. 9 ergeben sich die linearen rationalen Achsentransformationen

$$a' = a + c; \quad h' = h + l$$
$$b' = b; \quad k' = k$$
$$c' = a - c; \quad l' = h - l$$

bzw.

$$h = \frac{h' + l'}{2}; \quad k = k'; \quad l = \frac{h - l'}{2},$$

wobei a', b', c' die (pseudo)rhombischen Achsen von Sponsler bzw. Sponsler-Dore-Sauter und a, b, c die monoklinen Achsen von Mark und v. Susich bzw. Mark-Meyer sind.

An diesen rationalen Beziehungen wird auch nichts geändert, wenn die Sponslersche Zelle nicht mehr streng rhombisch, sondern pseudorhombisch-monoklin mit dem von Sauter gefundenen β-Winkel von 85° angenommen wird, so daß auch die Sautersche Zelle bzw. die von ihm verbesserte Sponsler-Dore-Sautersche Zelle mit der Meyer-Markschen in linearem Zusammenhang steht und nicht etwas ganz Gitterfremdes darstellt[73].

Allerdings darf man nun nicht in den Fehler verfallen, aus diesen rein geometrischen Beziehungen die Gleichheit der Zellulosekettenanordnung in beiden Zellen zu folgern[74], denn die größere Zelle enthält nur noch einen Teil der Symmetrieelemente (Schraubenachsen) der kleineren Zelle, so daß die Anordnung der Hauptvalenzketten mehr Freiheitsgrade besitzt als in der Meyer-Markschen Zelle und den Vorteil der besseren Wiedergabe der Intensitäten infolge der größeren Zahl variabler Parameter der Struktur (264 nach Sauter) hat[75], worauf unten noch eingegangen wird.

4. Unabhängig von dieser Feststellung sind die Einwände gegen die starke Verdrehung der Glukoseringe in den Ketten, zu welcher Sauter durch die Annahme des starken Reflexes A_4 als 003 gezwungen war. Hinsichtlich dieser Zuordnung bestehen berechtigte Zweifel, nachdem Gross und Clark die Versuche von Mark und v. Susich und Sauter an höher orientierten Präparaten nachgeprüft haben mit dem Ergebnis, daß die von ersterem gewählte Zuordnung bessere Übereinstimmung gibt[76, 77]. Faßt man demgemäß die Interferenz A_4 in pseudorhombischer Bezeichnung als 202 bzw. $20\bar{2}$ auf[78], so ist die relative Lage der drei Ebenen A_1, A_2, A_4 die gleiche wie bei Meyer-Mark in der doppelt so großen Zelle, und die Notwendigkeit der Herausdrehung der Glukoseringe aus der (101)-Ebene (pseudorhombisch) bzw. (001)-Ebene nach Meyer-Mark entfällt[79]. Im übrigen könnte daneben 003 oder 103 oder dergleichen schwach vor-

[73]) Vgl. Gross und Clark, Z. Kristallogr., a. a. O.

[74]) Vgl. Kiessig, a. a. O., S. 92, wo er zur Feststellung gelangt. „Gross und Clark haben gezeigt, daß durch einfache Achsentransformation die Gitterzelle von Sauter in die Meyer-Marksche Zelle übergeführt werden kann. Beide Modelle sind daher bis auf die von Sauter angenommene Verdrehung der Hälfte der Glukosegruppen identisch".

[75]) Dagegen würden in der Raumgruppe C_2^2 auch bei allgemeiner Lage der Glukoseringe außerhalb der zweizähligen Schraubenachsen die Auslöschungen mit 0k0 ungerade nach wie vor vorhanden sein. Man ist also gezwungen, die monokline Raumgruppe C_2^1 zu wählen oder überhaupt auf monokline Symmetrie zu verzichten (s. u.). Das Sautersche Modell vermag die ungeraden Interferenzen von 0k0 ebensowenig zu erklären wie die vorher beschriebenen Modelle.

[76]) In seiner Entgegnung, a. a. O., S. 296, weist Sauter nochmals darauf hin, daß in seinem Goniometerdiagramm des Äquators gerade an der Stelle 003 „ein gutes Intensitätsmaximum" vorhanden ist. Allerdings gibt er selbst zu, daß diese Interferenz eine auffallende Breite besitzt und die Interferenzen von mehr als einer Netzebene vereinigt, so daß sie auch als 103 und 202 indiziert werden kann. Letzteres würde der von Mark und Meyer angenommenen Lage entsprechen. Davon kann man sich bei einer unvoreingenommenen Betrachtung der Diagramme überzeugen, z. B. bei Gross und Clark, a. a. O., Fig. 6; ferner bei Sponsler, Protoplasma **12**, 241 (1931); indessen bringen erstere diese Erscheinung mit der Art des Dehnens in Verbindung und erwähnen, daß dort, wo eine Aufteilung des A_4-Reflexes erfolgt, dies zugunsten der Mark—Meyerschen Lage ist.

[77]) Aus Fig. 18 bei Sauter, a. a. O., S. 109, sowie Fig. 1, **43**, S. 297, erkennt man, daß der Interferenzkreis von A_4 sehr nahe an den Punkten 202, 202, 103 vorbeigeht.

[78]) Nach Fig. 19 bei Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 109, geht der Interferenzkreis von A_1 im Äquatorschichtebenendiagramm der Zone [100] ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen durch (022) und $(02\bar{2})$.

[79]) Es wäre auch möglich, den fraglichen Reflex als (103) aufzufassen.

handen sein, was sich ohne Schwierigkeit durch etwas exzentrische Kettenachsen erklären ließe[80]).

Nachdem gezeigt wurde, daß sich — abgesehen vom letzten Punkt, der aber für das Strukturmodell selbst nicht entscheidend ist — keine ernsthaften Einwände gegen den Sauterschen Vorschlag machen lassen, muß er bei der weiteren Diskussion der möglichen Zellulosegitter — nach Beseitigung der gröbsten Fehler — erneut berücksichtigt werden.

f) Modell von Meyer und Misch 1937. Die von K. H. Meyer und L. Misch[81]) angegebene Struktur (Fig. 10) stellt eine weitere Vervollkommnung des Meyer-Markschen bzw. Andress schen Zellulosegitters dar, indem es gewisse Nachteile desselben vermeidet, welche oben kritisch besprochen wurden.

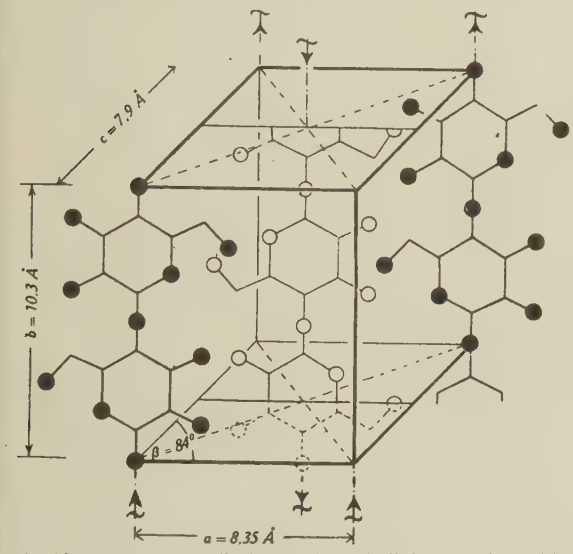


Fig. 10. Strukturmodell der nativen Zellulose nach K. H. Meyer und L. Misch.

Die bezeichnete Elementarzelle, Raumgruppe C_2^2, und die relative Anordnung der Ketten mit den Schwerpunkten in 000 und $^1/_2 0 ^1/_2$ werden grundsätzlich beibehalten; als Verbesserungen sind zu nennen:

1. Die Einführung eines spannungslosen Glukoseringes (starre Sachse-Mohr-Form) mit den genauen intraatomaren Distanzen und Valenzwinkeln nach den Tetraederrichtungen.

2. Die entgegengesetzte Richtung der Hauptvalenzketten mit den Fußpunkten in 000 und $^1/_2 0 ^1/_2$ der (010)-Ebene (Auf- und Abketten)[82]).

3. Die Möglichkeit von Hydroxylbindungen zwischen den Atomen O_3 und O_5 benachbarter gleichgerichteter Ketten entlang der *a*-Achse (Abstand OH—OH = 2,6 Å)[83]) ähnlich wie im ersten Modell von Meyer-Mark, wodurch „Netze" parallel zur Ebene (001) entstehen, die ihrerseits durch sekundäre „Valenzen" zum Gitter verknüpft sein sollen[84]).

4. Die Atomanordnung, deren Koordinaten in Tabelle IV angegeben sind, soll in befriedigender Übereinstimmung mit den Röntgendaten sein. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Intensitätsberechnung relativ unsicher ist wegen der Vernachlässigung der H-Atome, des Temperatur- und Atomformfaktors der C- und O-Atome, so daß die Atomparameter nicht besonders genau sind. Die Prüfung der Intensitäten wird dadurch erschwert, daß die Interferenzen im Faserdiagramm relativ unscharf sind, teilweise durch Überlagerung zahlreicher Reflexe, und daß der Einfluß der Gitterstörungen beträchtlich ist[85, 86]).

[80]) Wie später gezeigt wird, darf die Abweichung nicht groß sein.

[81]) K. H. Meyer und L. Misch, Helv. chim. Acta **20**, 232 (1937).

[82]) Dies wird daraus gefolgert, daß in der aus Lösung gesponnenen Faser der Hydratzellulose Ketten mit auf- und absteigendem Richtungssinne gleich häufig vorkommen sollten. Da nun einerseits alle nativen Fasern topochemisch in Hydratzellulose übergeführt werden können, andererseits letztere sich beim Erhitzen unter bestimmten Bedingungen bei Erhaltung der äußeren Form in native Zellulose umwandelt, muß man auch in der letzteren eine entgegengesetzte Anordnung der Ketten voraussetzen. Es ist nicht gut anzunehmen, daß dabei eine vollständige Umdrehung von Ketten stattfindet. Diese abwechselnde Anordnung von Auf- und Abketten scheint auch vom botanischen Standpunkt in der nativen Faser plausibel (vgl. Meyer und Wyk, a. a. O., S. 359). Man könnte auch an ein seitliches Ausweichen verkehrt liegender Ketten denken, so daß entfernter richtig gelegene herankommen und gittermäßig einschnappen können. Im übrigen wird weiter unten gezeigt werden, daß sich diese Anordnung der Ketten zwanglos aus der Analogie mit den Strukturen der monomeren Zucker ergibt.

[83]) Vgl. J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 384 (1936).

[84]) Über die Art der Verknüpfung der Netze wird nichts Näheres ausgesagt. Wie die Tabelle VI lehrt, sind die Abstände der OH-Gruppen in aufeinanderfolgenden Netzen in 0 und $^1/_2$ c// (001) viel zu groß für „Hydroxylbindungen", so daß keinesfalls durch solche eine räumliche Verknüpfung bewirkt werden kann, wie bei den Zuckern gefunden wurde. Da die kleinste Distanz zwischen O_5 des einen und C_1' bzw. C_{10}' des anderen Netzes 3,1 Å ist, nehmen die Autoren vermutlich Nebenvalenzbindungen zwischen —CH ... O— an.

[85]) Gegen die benutzte Intensitätsformel ist einzuwenden, daß bei Faserdiagrammen die Einführung des Drehfaktors nicht gerechtfertigt ist (vgl. S. 257). Dadurch werden die berechneten Intensitäten der meridiannahen Reflexe zu hoch.

[86]) Aus einem schiefen Schwenkdiagramm ergab sich, daß (020) < (040); (030) nicht zu finden waren, was aber nichts beweist, da dies auch an der Unterbelichtung des Films liegen kann.

Tabelle IV. Koordinaten der Atomlagen im Elementarkörper der nativen Ramie nach K. H. Meyer und L. Misch.

Nr. des Atoms	*a*	*b*	*c*
	Kohlenstoffatome		
I	0,00	0,11	0,97
II	0,16	0,18	0,03
III	0,16	0,32	0,97
IV	0,00	0,39	0,03
V	0,86	0,31	0,97
VI	0,69	0,37	0,02
VII	0,00	0,61	0,03
VIII	0,84	0,68	0,97
IX	0,84	0,82	0,03
X	0,00	0,89	0,97
XI	0,14	0,81	0,03
XII	0,31	0,87	0,98
I′	0,50	0,18	0,47
II′	0,34	0,10	0,53
III′	0,35	0,96	0,47
IV′	0,50	0,89	0,53
V′	0,65	0,97	0,47
VI′	0,80	0,91	0,52
VII′	0,50	0,68	0,53
VIII′	0,66	0,60	0,47
IX′	0,65	0,46	0,53
X′	0,50	0,39	0,47
XI′	0,35	0,47	0,53
XII′	0,20	0,50	0,48
	Sauerstoffatome		
I	0,00	0,00	0,08
II	0,30	0,13	0,96
III	0,30	0,38	0,04
IV	0,86	0,18	0,05
V	0,57	0,29	0,11
VI	0,00	0,50	0,92
VII	0,70	0,63	0,04
VIII	0,70	0,88	0,96
IX	0,14	0,68	0,95
X	0,43	0,79	0,89
I′	0,49	0,28	0,58
II′	0,20	0,16	0,46
III′	0,20	0,91	0,54
IV′	0,63	0,10	0,55
V′	0,91	0,00	0,61
VI′	0,51	0,78	0,42
VII′	0,80	0,66	0,54
VIII′	0,80	0,41	0,46
IX′	0,37	0,60	0,45
X′	0,09	0,50	0,39

Es muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß — insbesondere in den nicht gittermäßig geordneten — „amorphen" Bereichen der Faser die „Auf- und Abketten" nicht nach der Raumgruppensymmetrie, sondern nur statistisch verteilt sind. Dies würde keiner so regelmäßigen Verknüpfung der Hydroxylgruppen entsprechen wie im Gitter und daher zu verminderter Packungsdichte führen[87]).

Meyer und v. d. Wyk vermuten, daß eine statistische Verteilung sogar in gewissen geordneten Modifikationen vorliegt, da Auf- und Abketten räumlich nur wenig voneinander verschieden sind. Eine sichere Entscheidung an Hand der vorliegenden unscharfen Röntgeninterferenzen ist jedoch zur Zeit ausgeschlossen, nachdem die Intensitätseffekte bei gleicher Richtung aller Ketten (Modell von Mark-Meyer bzw. Andress) sich so wenig von denjenigen mit entgegengesetzter Richtung der Hälfte der Ketten (Modell von Meyer-Misch[88]) unterscheiden, daß beide Male scheinbar eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erhalten wurde. Um so mehr dürfte dies für einen statistischen „Zwischenzustand" zwischen beiden Extremfällen zutreffen.

Eine Projektion der Struktur $\| c$ ist zum Vergleich mit den Modellen von Meyer-Mark und Andress in Fig. 11 wiedergegeben[89]).

Das Modell von Meyer und Misch stellt zum mindesten eine brauchbare Näherung an die richtige Struktur der nativen Zellulose dar. Die Näherungsstruktur bedarf aber noch einer weiteren Verbesserung in einigen Punkten, wie im folgenden dargelegt wird:

1. Der zugrundegelegte Elementarkörper nach Meyer-Mark-Andress ist zwar der kleinste mit den Röntgendaten verträgliche, aber nicht der einzige, wie die Diskussion der Sauterschen Zelle ergeben hat. Es ist zu erwarten, daß eine Atomanordnung in einer größeren Zelle wegen der erhöhten Zahl von Freiheitsgraden bzw. variablen Parametern noch bessere Annäherung an die wirkliche Struktur ergibt (s. u.).

2. Gegen eine Anordnung, welche streng der Symmetrie der Raumgruppe C_2^2 genügt, sind aus den bereits genannten Gründen Bedenken zu erheben, nachdem die „verbotenen" Reflexe 010, 030 usw., wenn auch nur sehr schwach oder schwach, tatsächlich gefunden wurden[90]).

[87]) Vgl. Meyer und v. d. Wyk, a. a. O.

[88]) Zur weiteren Prüfung wurden die Intensitäten im Pulverdiagramm berechnet.

[89]) Die Autoren halten es für möglich, daß die Lage von O_5 infolge der freien Rotationsmöglichkeit um die Verbindungslinie C_5—C_6 nur einen Mittelwert darstellt und daß die Kette eine gewisse Beweglichkeit besitzt und Schwingungen ausführen kann.

[90]) Meyer und Misch, a. a. O., S. 354, behaupten u. a., daß das Vorhandensein einer bestimmten Raumgruppe an die Auslöschung gewisser Reflexgruppen geknüpft ist und daß daher die Bestimmung der Raumgruppen nur innerhalb der Meßfehler möglich ist, da der Beweis, daß die beobachtete Intensität genau Null ist, sich auf experimentellem Wege nicht erbringen läßt. Gerade aus diesem Grunde nimmt man der Sicherheit halber die Raumgruppenbestimmung nicht an Hand der Auslöschungen, sondern an Hand des Auftretens bestimmter Interferenzen vor, indem man alle Raumgruppen ausschließt, welche das Verschwinden dieser beobachteten Interferenzen streng verlangen.

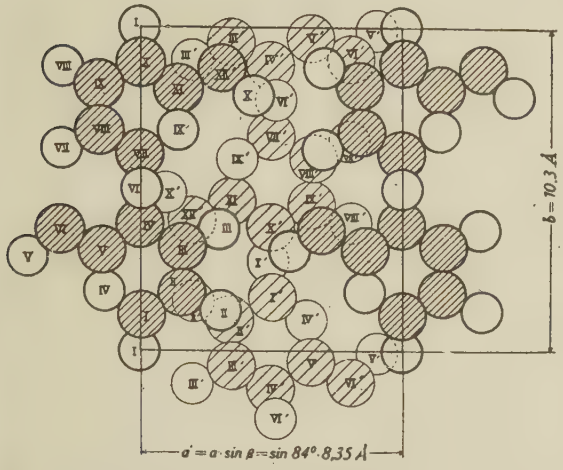


Fig. 11. Projektion des Strukturmodells von Meyer-Misch parallel zur c-Achse.

Man muß daher annehmen, daß die Symmetrie der Atomanordnung tatsächlich niedriger ist, als der Raumgruppe C_2^2 entspricht, welche nur eine erste Näherung darstellt. Die Abweichungen können einerseits rein geometrisch durch Verzerrungen aus der symmetrischen Lage oder bei an sich symmetrischer Lage durch Besetzung mit nicht identischen Bausteinen bedingt sein, worüber zur Zeit noch nichts Näheres ausgesagt werden kann[91]).

Es besteht aber kein ersichtlicher Grund, die gefundene Atomanordnung deswegen als nicht zutreffend anzusehen, wie dies von anderer Seite in Überschätzung der rein geometrischen Verhältnisse geschehen ist[92]).

3. Trotz der einigermaßen befriedigenden Übereinstimmung der Struktur mit den beobachteten Röntgeninterferenzen sind noch gewisse Unstimmigkeiten vorhanden, die darauf hinweisen, daß die angegebenen Strukturparameter nur vorläufige und noch in manchen Punkten zu verbessern sind. Dies geht z. B. aus dem Verhalten der diatropen Interferenzen 0k0 hervor, für welche die Strukturamplitude des Modells ergibt:

$$S_{0k0} = (1 + \cos \pi k) \sum_1^n f_j \left(e^{2\pi i k y_j} + e^{2\pi i k y'_j}\right),$$

worin für y_j bzw. y'_j die Werte der Tabelle V für die I. bzw. III. Kette einzusetzen sind.

Tabelle V. Verzeichnis der berechneten und geschätzten Intensitäten der Interferenzen an (0k0) im Modell (von Meyer-Misch).

Atome	cos-Glieder				sin-Glieder			
	020	040	060	080	020	040	060	080
Σ C_I—C_{IV}	—1,69	—3,17	1,51	—0,42	—1,68	1,12	0,21	—0,13
Σ O_I—O_V	—0,52	—0,63	1,72	1,58	0,29	—0,38	—0,52	1,77
Σ C_I'—C_{VI}'	2,10	—1,30	—0,95	—0,44	—1,01	—3,05	—0,92	—0,82
Σ O_I'—O_V'	0,38	—0,36	—0,24	0,99	0,62	—0,27	—1,49	1,41
Σ C	0,41	—4,47	0,56	—0,86	—2,69	—1,93	—0,71	—0,95
Σ O	—0,14	—0,99	1,48	2,57	0,91	—0,65	—2,01	3,18
f_C [1])	4,60	3,05	2,21	1,81	4,60	3,05	2,21	1,81
f_O [1])	7,20	5,59	4,04	2,96	7,20	5,59	4,04	2,96
Σf_C C	1,89	—13,6	1,25	—1,56	—12,40	—5,90	—1,57	—1,72
Σf_O O	—1,00	— 5,5	6,00	7,60	6,55	—3,64	—8,15	9,40
Σ_1 bzw. Σ_2	0,89	—19,1	7,25	6,04	—5,85	—9,54	—9,72	7,68
Σ_1^2 bzw. Σ_2^2	0,792	365,0	52,6	36,5	34,2	91,0	94,5	59,0

$$\Sigma_1 = \sum_1^{11} f_j \cos 2\pi k y_j + \sum_1^{1f} f_j \cos 2\pi k y_j';$$

$$\Sigma_2 = \sum_1^{11} f_j \sin 2\pi k y_j + \sum_1^{11} f_j \sin 2\pi k y_j',$$

[1]) Nach einer Zusammenstellung bei Cox und Goodwin, J. chem. Soc. **136** I, 769.

[2]) Nach Betrachtungen von Kiessig, a. a. O.

	020	040	060	080
S^2	35,0	456,0	147,1	95,5
L_1	6,5	2,8	1,6	1,12
$J_\sim$	228	1280	236	107
L_2	85	20	7,5	3,7
$J'_\sim$	2975	9150	1100	354
$\vartheta/_2$	8°40′	17°30′	26°40′	36°45[1])
Jfest	mst.	st. st.	s. s.	mst.[2])

[91]) Man könnte die Zellulosestruktur in Analogie zu gewissen Substitutionmischkristalltypen z. B. an Legierungen mit geordneter Verteilung von Fremdatomen stellen, wo ebenfalls verbotene Interferenzen „Überstrukturlinien" auftreten.

[92]) Vgl. H. Kiessig, Z. physik. Chem. a. a. O., S. 88 und 90ff., sowie S. 102, und E. Sauter, Z. physik. Chem. **35**, 113ff.

Schreibt man

$$S_{0k0} = A + Bi,$$

worin

$$A = \sum_1^n f_j \cos 2\pi k y_j + \sum_1^n j f_j \cos 2\pi k y_j'$$

$$B = \sum_1^n f_j \sin 2\pi k y_j + \sum_1^n j f_j \sin 2\pi k y_j'$$

ist, so erhält man die Intensität durch Multiplikation mit der konjugiert komplexen Amplitude

$$S^* = A - Bi \text{ zu } J \sim SS^* = A^2 + B^2.$$

Die Rechnung in Tabelle V[93]) zeigt, daß sowohl bei Benutzung des Lorentz-Faktors

$$L_1 = \frac{1 + \cos^2\vartheta}{\sin\vartheta}$$

wie des Faktors

$$L_2 = \frac{1 + \cos^2\vartheta}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}}$$

die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten der diatropen Reflexe 0k0 nicht befriedigend ist, insbesondere berechnet sich 080 viel zu schwach bzw. 060 zu stark, auch kommt das Verhältnis 020 : 040 nicht richtig heraus[94]).

In ähnlicher Weise sind Unstimmigkeiten bei den Interferenzen h0l, hk0 und hkl usw. im Faserdiagramm festzustellen, wie im Verlaufe der Arbeit noch gezeigt wird[95]). Zum Beispiel wird bei den h0l-Reflexen die berechnete Intensität von 102 und $10\bar{2}$ entschieden zu groß gegenüber der Beobachtung. Auf der ersten Schichtlinie gilt dies von 012 sowie 112, 213 und $21\bar{3}$. Auf der zweiten Schichtlinie ist ebenfalls die Intensität von 121 und $12\bar{1}$ sowie 320 entschieden zu groß im Verhältnis zu derjenigen der starken Reflexe 120 und 021 usw., auch wenn man die Überlagerung zahlreicher Interferenzen an diesen Stellen berücksichtigt. Die

Tabelle VI.

Abstände von Sauerstoffatomen bzw. Hydroxylgruppen benachbarter Moleküle.

Abstand	Me—Ma Å	A Å	Me—Mi Å	Sch. I Å	Bemerkungen
O_1—O_2	3,30	2,40	3,00	2,70	gleicher Ring
O_1—O_4	2,60	2,15	2,25	2,25	gleicher Ring
O_1—O_8	3,30	3,60	2,95	3,00	gleiche Kette
O_1—O_2'	3,25	(4,30)	(3,85)	(4,65)	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_1—O_5'	3,1	(4,00)	(3,80)	3,45	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_2—O_3	2,25	2,25	2,65	2,90	gleicher Ring
O_2—O_5	2,92	2,80	3,00	3,45	benachbarte Kette in 0c
O_2—O_7'	(3,60)	3,50	—	—	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_3—O_5	2,40	2,22	2,60	2,80	benachbarte Ketten //a-Achse in 0c
O_3—O_6	3,30	3,50	2,95	2,95	gleicher Ring
O_3—O_9	3,90	3,80	3,40	3,20	gleiche Kette
O_3—O_{10}'	(4,90)	(4,85)	3,50	2,70	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_3—O_6'	3,15	3,70	—	—	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_3—O_8'	3,50	3,50	—	—	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_4—O_5	3,10	3,00	2,70	3,00	gleicher Ring
O_4—O_8	3,80	3,80	3,40	3,15	gleiche Kette
O_4—O_3'	3,45	3,45	—	—	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_5—O_3	2,40	2,22	2,60	2,80	benachbarte Ketten in 0//a
O_5—O_1'	(5,11)	(5,75)	3,80	3,45	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_5—O_8'	(4,95)	4,90	3,60	2,75	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_5—O_6'	2,30	(4,20)	—	—	benachbarte Ketten in 0 und $^1/_2$ c
O_5—O_2	2,92	2,80	3,00	3,45	

(O_4 = Ringsauerstoffatom, O_1 = Brücken bzw. glukosidisches Sauerstoffatom, O_2, O_3, O_5 alkoholische Hydroxylgruppen. Die Abstände wurden nach Zeichnung graphisch bestimmt, Genauigkeit ca. ±0,05 Å).
Me—Ma = Meyer—Mark; A = Andress; Me—Mi = Meyer—Misch; Sch = Schiebold.

[93]) Mit Rechenschiebergenauigkeit durchgeführt.

[94]) Nach Beobachtungen von Kiessig, a. a. O., S. 86ff., ist der Reflex 020 viel schwächer als 040 und letzterer bei richtig justierten Aufnahmen fast so stark wie der stärkste Reflex 002 (vgl. z. B. Diagramm Fig. 3 des Originals S. 86).

[95]) Zum Vergleich sind in einer späteren Tabelle noch die Intensitätsangaben von Andress aufgenommen. Man sieht, daß die Interferenzen mit hoher Intensität bei Andress auch stets solchen bei Meyer-Misch entsprechen, obgleich in beiden Modellen die abwechselnden Ketten gleich- bzw. entgegengesetzt gerichtet sind. Das heißt auf Grund der beobachteten Intensitäten lassen sich Feinheiten der Anordnung nicht festlegen.

Übereinstimmung ist daher nur qualitativ, nicht quantitativ[96]).

4. Wie der Vergleich der Abstände benachbarter Hydroxylgruppen in Tabelle VI lehrt, gibt das Modell von Meyer-Misch zwar eine Verknüpfungsmöglichkeit der Atome O_3 und O_5 bzw. der Hydroxylgruppen benachbarter Ketten längs der a-Achse zu „Netzen" durch Wasserstoffbrücken im Abstand 2,6 Å, jedoch keine räumliche Bindung benachbarter Ketten unterhalb und oberhalb bzw. benachbarter Netze, da die Abstände O—Atome sämtlich größer als 3,5 Å sind. Nach den Nebenvalenzbindungen im Gitter der monomeren Zucker ist aber anzunehmen, daß die freien Hydroxylgruppen O_3, O_5 (und O_2) mit je 2 Nachbar-Hydroxylgruppen in Wechselwirkung stehen, wobei die Richtungen der „Brücken" etwa dem Tetraederwinkel entsprechen[97]). Das genannte Modell läßt etwas Derartiges nicht erkennen und damit die Analogie zu den monomeren Zuckern vermissen.

Im folgenden wird dargelegt werden, in welcher Weise durch geringe Änderungen eine bzw. mehrere Zellulosestrukturen hergestellt werden können, die die genannten Fehler vermeiden und in besserer Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhalten stehen.

[96]) Wie bereits bemerkt, ist die Einführung des Drehfaktors τ in der benutzten Intensitätsformel

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \cdot \tau |S|^2$$

im Faserdiagramm unnötig, und die berechneten Intensitäten bei Meyer-Misch sind entsprechend zu korrigieren, wodurch die Übereinstimmung nicht verbessert wird.

[97]) Dadurch würde, ähnlich wie bei den Zuckern, ein räumliches „Nebenvalenzfachwerk" entstehen, welches den Hauptvalenzketten eine gewisse Bindefestigkeit in allen seitlichen Richtungen verleiht.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Kling, W., E. Langer und I. Haussner, **Zur Kenntnis des Waschvorgangs.** (Melliands Textilber. **25**, 198, 1944.)

N. K. Adam (J. Soc. Dyers Col. **53**, 121, 1937) hatte die Verkleinerung des Randwinkels zwischen öliger Verschmutzung und Faser, also den Übergang der flachen Ölhaut in die Tropfenform, zur Beurteilung der Güte eines Waschmittels benutzt. Das wird hier in 20 Mikroaufnahmen 330:1, die in gewissen Zeitabständen gemacht wurden, vorgeführt. Die verschiedenen Textilfasern waren vorher entfettet worden. Darauf werden mineralische oder vegetabilische Öle aufgetragen, die mit Sudanrot 7B angefärbt und mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt waren. Die so verschmutzten Einzelfasern lagen zwischen Präparaten- und Deckglas auf einem 40—50° C warmen Objekttisch. Eine 0,4proz. wässerige Lösung von laurylschwefelsaurem Natrium drang als Tropfen randlich ein. Man sieht, wie der flache Ölfilm je nach Öl- und Faserart allmählich zu Tröpfchen zusammengedrängt wird und sich (besonders bei leichter Bewegung) von der Faser abhebt. Ölsäure kann auch in Stäbchenform übergehen.

Die ursprüngliche Verteilung der Öle ist auf den verschiedenen Fasern verschieden. So sitzt Rizinusöl auf Wolle an den Schuppenkanten, ein Mineralöl an Viskosekunstseide in den Rillen der Faser. Auf Kupferkunstseide sammelt sich Rizinusöl in Klümpchen. Die Abhebung unter dem Einfluß des Waschmittels ist aber grundsätzlich gleich. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Runkel, R.-Reinbek, **Wesen, Ziele und Aufgaben der Zellwandforschung.** (Holz-Roh-Werkst. **5**, 305, 1942.)

Das Problem der Holzbildung und besonders das seiner Fasern kann nur gelöst werden durch Zusammenarbeit von Physiologen und Morphologen mit Physikern und Chemikern, besonders Biochemikern und Kolloidforschern. Gilt der Satz, daß wir hier noch ganz am Anfang stehen, für die einheimischen Hölzer, so gilt er noch viel mehr für die tropischen. Bei letzteren schwankt der Wassergehalt von 10 bis 70 Proz., das Rohgewicht von 0,08 bis 1,35.

Aus technischen Versuchen mit tropischen Hölzern ergibt sich, daß die Bedeutung der Faserlänge für den Gesamtcharakter eines Papiers überschätzt wurde. So ließen sich Papiere mit hervorragenden Festigkeitseigenschaften herstellen aus Zellstoffen von Tropenhölzern, deren Faserlängen weniger als $^1/_3$ derjenigen des Fichtenholzes betragen. Der wegen Fehlens von Jahresringen einheitliche Aufbau der Zellwände liefert leichter filtrierbare Viskosen und festere Zellwollen.

Es wird nicht die Frage behandelt, „bis zu welchen kleinsten Einheiten die Auffassung von den sogenannten Biostrukturen zu Recht besteht. Als gesichert darf angesehen werden, daß im Bezirk der Größenordnung der Makromoleküle Biostrukturen nicht bestimmend sind, während der Umstand, daß der künstliche Aufbau einer Zellulose- oder Kollagenfaser bisher nicht geglückt ist, auf die Bio- oder Wachstumsstrukturen in den Elementen größerer Ausmessung (Mizelle, Fibrillen, Fusiformen, Lamellen) hinweist". R. E. Lg.

Runkel, R.-Reinbek, **Zellwandforschung unter dem Blickpunkte des technischen Einsatzes.** (Holz-Roh-Werkst. **5**, 413, 1942.)

Die sich bei der Alkalisierung, Sulfidierung, Veresterung oder Verätherung äußernde Zeitreaktion ist diffusionsbedingt. Diffusion steht in enger Beziehung zu der Fasergestalt, z. B. den Poren sowie zum Lumenanteil der Fasern und der Wanddicke, also auch zum Feinbau, z. B. hinsichtlich der Fibrillen, der Dichte der mizellaren Packung, den Wachstumsstrukturen, wie sie sich in den schichtenweisen Ablagerungen äußern. Eine einwandfreie Zellwand-

erforschung ist nur dann möglich, wenn dabei das natürliche Morphologische erhalten bleibt.

Besonders bei unseren Koniferen sind die Fasern des Früh- und Spätholzes sehr verschieden. Das äußert sich auch im papiertechnischen Verhalten. Zellwände des Frühholzes mit großem Lumen und geringer Wandstärke legen sich, nach dem Aufschluß zu Zellstoff aus dem Holzverband herausgelöst und in wässeriger Suspension frei beweglich, unter Wirkung der durch die Quellung bewirkten Plastizität zu Bändern zusammen. Die dickwandigen, englumigen Röhren des Spätholzes behalten dabei ihren kreisförmigen oder ovalen Querschnitt bei. — Die Faserzellen schwerer Laubhölzer der Tropen sind dem Spätholz unserer Koniferen ähnlich, diejenigen der leichten Hölzer dem Frühholz.

Bei dem geringeren Gehalt an Markstrahlen geben die Faserzellen (Tracheiden und Stützgewebe) dem Holzkörper der Nadelbäume ihr morphologisches Gepräge. Grundsätzlich anders ist es bei den Laubbäumen. Hier dienen der Wasserleitung langgestreckte, röhrenförmige Gefäße, die als Gefäßglieder im Zellstoff in Erscheinung treten. Außerdem sind sie gewöhnlich reicher an Speicherzellen, die Reservestoffe für den Aufbau des Holzkörpers enthalten.

Mit der Siebsichtung erhält man neben den Faserzellwänden verschiedener Länge auch den Mehlstoff. Er besteht aus ursprünglich kurzen Faserzellen und Faserbruchstücken, die bei der Aufbereitung entstanden. Harz und Asche ist in ihm reicher als in den Langfasern. [Wohl deshalb, weil in letzteren eine Selbstreinigung durch die kristallinen Anteile erfolgte. Ref.] Abtrennung des Mehlstoffs bedeutet auch wegen der Befreiung von Harz und Asche eine Veredelung.

Die Trennung von Faser- und Parenchymzellen wird am tropischen Balsaholz vorgeführt. Hier ist der Quellungsunterschied der beiden Zellarten besonders groß. Die Faserzellen entwässern schnell und weitgehend im Gegensatz zu dem sehr hohen Wasserbindungsvermögen der Parenchymzellen. Auch nach der Herstellung von trocknen Papierblättern bleiben die Faserzellen beim Wiederbewässern leicht in Fasern aufteilbar. Dagegen entquellen die Papierblätter aus Parenchym irreversibel und geben etwas Pergamentähnliches, das auch bei wochenlangem Bewässern zusammenhält. Bei mechanischer Mahlung eines Parenchympapiers zerreißen die Zellen selbst, weil die Verklebung der Zellwände nicht gelockert wird. — Solche Zellwandfraktionierung kann natürlich nur in Sonderfällen Gegenstand großtechnischer Arbeitsverfahren sein.

Bei der Mahlung von Zellstoffen verschiedener tropischer Hölzer zeigen sich erhebliche Unterschiede in der Formänderung, weil die Wanddicke so verschieden ist. Man findet rein fibrilläre Aufspaltung und reine Querschnitte. Die verschiedenen Grade der Hydratation bei der Mahlung sind nicht nur für den Papiermacher wichtig, sondern auch für die Industrien, welche Zellstoff chemisch verarbeiten (Filtrierfähigkeit von Zelluloselösungen usw.). R. E. Lg.

Wergin, W.-Dahlem, **Über den Feinbau der Zellulose höherer Pflanzen.** (Biol. Zbl. 63, 350, 1943.)

Die gemeinsam mit K. Heß gemachte Feststellung (1937) von der Bedeutung wachsähnlicher Stoffe für den ersten Aufbau der Primärwand hat sich inzwischen zu folgendem entwickelt: Zellulose ist von Pektin, das Pektin von Wachs umhüllt. Erst wenn man diese beiden Hüllstoffe herausgelöst hat, kann sich die Zellulose so weit ordnen, daß man sie im Röntgen-Diagramm erkennt. Hierzu kommt noch ein Gehalt an Phosphatid, welches die Verbindung zwischen dem Wachs und dem Zellulose-Pektin-Komplex schafft.

Die Ansicht von Frey-Wyssling (1936) von den anastomisierenden Streuungen der Zellulose wird abgelehnt, weil mehr Beweglichkeit während der Zeit des Streckenwachstums angenommen werden muß. Die Beanspruchung der Primärwände auf Plastizität ist höher als die auf Elastizität. Die Wachsschicht verbessert die Gleitfähigkeit.

Bei den meisten Zellen setzt nach Abschluß des Streckungswachstums eine Verdickung der Zellwand ein durch die Ablagerung gittergeordneter Zellulose der Sekundärwand. Die Größenangabe 5×60 mμ für die Stäbchen sollte nicht allzu scharf genommen werden. Während K. H. Meyer (1929) eine rein physikalische Verkittung der Zellulosemoleküle durch van der Waalssche Kraft annimmt, verlangt K. Heß eine zellulosefremde verkittende Substanz zum Aufbau der Mizelle. Neue Befunde, welche letztere Ansicht bestärken und die Annahme von Fransenmizellen, d. h. Zellulosemoleküle, welche pinselförmig enden und ein schwammartiges Maschenwerk bilden (Frey-Wyssling), unnötig machen sollen. Danach sind die Zellulosemoleküle in einem Langperiodengitter sehr regelmäßig angeordnet und bilden Kristallite mit gut ausgebildeten Stirnflächen. Schätzungsweise ist die Länge der Mizellen 1500 mμ mit natürlichen periodischen Unterteilungen von 250 mμ. Die Anordnung der Fibrillenbündel geschieht in den langgestreckten Faserzellen nicht regellos in der Sekundärwand, sondern in rhythmischen Schichten. Während jeden Tages wird nach Th. Kerr (1937) ein stark färbbarer, anisotroper Wachstumsring und während der kühleren Nacht eine kaum färbbare, isotrope, leicht quellbare Zone angelegt. Im Gegensatz zu Kerr braucht die Nachtzone nicht aus porös aufgebauter Zellulose zu bestehen. Vielmehr kann die Nachtzone als Trennungsschicht aus Nichtzellulosestoffen bestehen. [Ein vermittelnder Vorschlag wäre der, daß die Selbstreinigung der am Tag entstehenden Zellulosekristallite eine vollkommenere wäre. So käme es in der Nacht zur Anreicherung der Fremdstoffe. Ref.] Die Anordnung der Fibrillenbündel in der Sekundärwand zu rhythmischen Schichten, die auf dem Querschnitt als Lamellen, als Wachstumsringe zu erkennen sind, ist also ein von den Umweltbedingungen abhängiger, ein antiogener Vorgang. Die Bildung der Fibrillenbündel ist im Gegensatz zu ihrer örtlichen Verlagerung ein von den Außenbedingungen unabhängiger, ein endogener Vorgang. Endogen ist ferner die Schichtung an den Kollenchymwänden des Stengels der Baumwollpflanze.

[Zum Schluß wird eine radiale Anordnung der Fibrillenbündel in der Sekundärwand an Stelle — oder besser: neben ringförmigen Strukturen erwähnt. Ohne eine ursächliche Ähnlichkeit betonen zu wollen, sei vermerkt, daß man solche Mischformen vom Konzentrischen und Radialen besonders leicht dann erhält, wenn man meine Versuche mit Kapillarbildern von Kobaltchromat mit solchen von Manganochromat vornimmt. Die Form eines Spinngewebes kann damit erreicht werden. Ref.] R. E. Lg.

Runkel, R.-Reinbek, **Über die Baumechanik der Zellgewebe und Membranen verholzter Pflanzen und ihre Bedeutung für die Eigenschaften künstlicher Zellwandgefüge.** (Mitt. Reichinst. ausländ. kolon. Forstwirtsch. 1944, Nr. 4.)

Bei der Erforschung der aus dem Gefüge verholzter Pflanzengerüste ausgelösten Einzelzellwände

hat sich der Morphologe bis vor Kurzen fast ausschließlich mit den Fasern und der Chemiker mit der Zellulose beschäftigt. Das lag hauptsächlich an der fast ausschließlichen Ausnutzung der Nadelhölzer für die Papier- und Kunstfaserherstellung. In den Laubhölzern und Einjahrspflanzen ist der Anteil an nichtfasrigen Zellwänden und an Hemizellulosen, besonders Pentosanen, weit höher. Eine Vertiefung der Erkenntnisse vom mechanischen System der nativen Gewebe und Elemente wird die Erhaltung wertvoller und die Ausschaltung nachteiliger nativer Eigenschaften erleichtern. Man wird nicht nur den mechanischen Aufbau der Pflanzen leichter verstehen, sondern auch Nutzen daraus ziehen für den Gebrauch des Holzes als Bau- und Werkstoff, für die Verwendung der Bastfasern, Samenhaare und Fruchtwollen für Gewebe und selbst für den Einsatz der Pflanze als Nahrungsstoff für Mensch und Tier.

Morphologisch zeigen die Zellen des Festigungsgewebes Faserstruktur und Wandverdickung. Chemisch gekennzeichnet sind sie durch die zum Fadenmolekül ausgebildete Zellulose, den Gehalt an verhärtendem Lignin und den wahrscheinlich elastizitätsfördernden Hemizellulosen. Zu den morphologischen Eigenschaften gehören auch die oft gegenläufigen Spiralstrukturen in den einzelnen Wandschichten und die Mizelle. Im Stammholz der Bäume nehmen die Zellen des Festigungsgewebes als Libriformfasern der Laubhölzer und Tracheiden der Nadelhölzer den Hauptteil ein. Das Kambium liefert im Frühjahr weitlumige Zellen mit geringer Wandverdickung. Im Spätjahr ist es umgekehrt. Bei den Tropenbäumen fehlt meist dieser jahreszeitliche Unterschied. — Bei den krautigen Gewächsen und Gräsern treten die mechanischen Elemente stark zurück. Neben dem faserigen Sklerenchym findet man bei ihm oft auch die durch SiO_2 verfestigten Epidermiszellen. —

Bei der Papierherstellung ist die Wanddicke der Zellmembranen sehr wesentlich. Bei großer Wanddicke (7 bis 10 μ der Harthölzer) erhält man räumige, saugfähige, wegen des höheren Luftgehalts opakere Papiere. Ihre Festigkeit ist in ungemahlenem Zustand gering. Durch Mahlung wird sie etwas verbessert. Ihnen stehen gegenüber die Papiere aus Fasern der tropischen Weichhölzer mit einer Wandstärke von nur 1 bis 2 μ. Auch auf den Pergamentierpunkt ist die Wandstärke der Fasern von Einfluß.

R. E. Lg.

Husemann, E., und A. Carnap-Freiburg i. B., **Übermikroskopische Untersuchungen an gemahlenen Zellulosefasern.** (J. makromol. Chem. [3] **1**, 158, 1944.)

Bei nasser Mahlung ist die Deformation der Faser geringer als bei trockner. Besonders die bei der Hydrolyse leicht eintretende Querspaltenbildung muß vermieden werden. Von anderen Forschern beschriebene Sonderformen werden als Verunreinigungen angesehen und als Beispiel hierfür der Kieselgurgehalt einer Zellstoffaser angeführt. R. E. Lg.

Dolmetsch, H., E. Franz und E. Correns-Schwarza, **Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise technischer Zellstoffe.** (J. makromol. Chem. [3] **1**, 167, 1944.)

Es kommt vor, daß Zellstoffe, die sich bei der Voruntersuchung (Wasserquellung, Xanthogenierungsbereitschaft, Sorptionswärme) als gleich erwiesen hatten, bei der praktischen Verarbeitung ganz verschiedene Ergebnisse gaben. Es müssen demnach den nativen Zellulosefasern noch weitere maßgebende Eigenschaften innewohnen. Zur Feststellung solcher wurden Zellulosefasern der Einwirkung von Lösungen, hauptsächlich Quellungsmitteln, unterworfen und ihre Veränderungen mikroskopisch verfolgt. Sie betrachten in der Hauptsache die entstehenden Querrisse, durch welche eine größere Bereitschaft zum Angriff der technischen Mittel eingeleitet wird. Nach den vielen schematischen Zeichnungen könnte man daran glauben, daß die Querspalten sich je nach den einwirkenden Chemikalien teilweise richten und über Spiralen in Längsspalten übergehen können. Aber oft ist es so, daß man eine vorgebildete Spiralstruktur in der nativen Zellulose annehmen muß und daß die Zerstörung einer Hüllspirale zur Längsspaltung Anlaß geben kann. Auch die von K. Hess nachgewiesenen Kristallitstrukturen wurden zuweilen wiedergefunden. Die Vorbehandlung der Zellulose, wie Vorhydrolyse, Sulfit- oder Sulfatverfahren usw. zeigen auf diesem Umwege, ob das Gestaltliche einen wesentlichen Einfluß auf die weitere Angreifbarkeit besitzt. R. E. Lg.

Wolpers, C.-Heidelberg, **Die Querstreifung der kollagenen Bindegewebsfibrille.** (Virchows Arch. **312**, 292, 1944.)

Die kollagenen Fasern lassen sich in Elementarfibrillen von 20 bis 250 mμ Dicke aufspalten. Die am häufigsten vorkommende Dicke ist 70 mμ. Alle im Elektronenmikroskop bisher untersuchten kollagenen Bindegewebsbestandteile zeigen quer zur Fibrillenachse einen rhythmisch geordneten Feinbau. In der Richtung der Faserachse folgt einem längeren, dichteren D-Teil ein weniger langer heller H-Teil. Durchschnittlich kommt auf je 100 mμ ein D- und ein H-Teil. Die Periode bei der quergetreiften Muskulatur ist etwa 20mal größer. Der D-Teil ist nicht immer einheitlich dicht. Er kann oft in einzelne Bänder gegliedert werden.

Die Fixierung mit Osmiumsäure ist vorzuziehen, da sie die Kontraste steigert. Formalin-Fixierung ändert zu sehr die Feinstruktur. Alle Fasern wurden im vollkommen wasserfreien Zustand untersucht. Dabei wird auf die Feststellung von v. Ardenne hingewiesen, daß Bakterien nach einer vollkommenen Austrocknung noch lebensfähig sein können. Es sei also keine tiefgreifende Strukturänderung durch das Austrocknen zu erwarten. [Infolge von Innenschrumpfung wird hier das Vakuum innerhalb der Faser fast so weit dispergiert sein wie vorher die Wassermoleküle. Nach dieser Art von Pseudomorphose kann ein nachträglicher Wasserzutritt wieder den alten Quellungszustand schaffen. Ref.] R. E. Lg.

Hoffmann, H.-Berlin, **Festigkeitsänderungen von Baumwolleinzelfasern im Verlauf des Viskoseprozesses.** (Zellwolle Kunstseide **2**, 45, 1944.)

Untersuchungen der Chemisch-Technischen Reichsanstalt an Baumwoll-Einzelfasern, die dem Viskoseverfahren unter Erhaltung der Faserstruktur unterworfen wurden. Auf die Überwindung der Schwierigkeiten, unverklebte Einzelfasern zu erhalten, welche einer Messung unterworfen werden können, kann hier nur hingewiesen werden. — Es ergab sich, daß alle Operationen des Viskoseprozesses bis einschließlich der Sulfidierung nur geringfügige Minderung der Faserqualität herbeiführen. Auch nach der Sulfidierung ist die relative Naßfestigkeit, d. h. das Verhältnis der Naß- zur Trockenfestigkeit, unverändert. Das ist auch von Bedeutung für die geringe relative und absolute Naßfestigkeit der Kunstfasern. Erst der Löseprozeß bringt den Abfall der relativen Naßfestigkeit. R. E. Lg.

Stoll, R.-Kelheim, **Kelheimer Hohlfaser, I.** (Zellwolle, Kunstseide **2**, 57, 1944.)

Wie bei dem Verfahren von Brandenburger erfolgt auch hier die Hohlraumbildung durch Gasentwicklung, die zu einer Aufblähung der Faser während der Koagulation der Viskoselösung führt. Der Unterschied gegenüber den bisherigen Verfahren besteht in einem Spinnschema, bei dem der zeitliche Ablauf der Koagulation und Regeneration des Fadens sowie die Verstreckungsverhältnisse auf die Gasentwicklung und die dadurch hervorgerufenen Radialspannungen abgestimmt ist. Hochwertige nordische Zellstoffe sind dazu weniger geeignet.

Im Gegensatz zu der normalen Viskosefaser ist die Hohlfaser fast nur aus Mantelsubstanz (Rindenschicht) aufgebaut. Die innere Schicht ist nur sehr dünn. Das bedingt eine größere Widerstandsfähigkeit, da die Mantelsubstanz der Scheuerung und Quetschung, ferner der Quellung in Wasser stärker widersteht. Die durch die inneren Hohlräume fast verdoppelte Oberfläche bedingt eine größere Farbstoffaufnahme. R. E. Lg.

Heß, K., und H. Kiessig-Dahlem, **Über Langperiodeninterferenzen und mizellaren Faserfeinbau bei vollsynthetischen Fasern (Polyamide und Polyester).** (Z. physik. Chem. **193**, 196, 1944.)

Seit Prägung des Begriffs Fadenmolekül glaubte man, daß die Festigkeit mit der Länge des Fadenmoleküls zunähme. Der Vergleich der natürlichen mit den künstlichen Zellulosefasern sprach für die Richtigkeit dieses Satzes. Bei der hohen Reißfestigkeit der Polyamidfasern vom Nylon- und Perlontyp war es deshalb überraschend, daß die Röntgeninterferenzen auffallend kleine Kettenlängen zeigten. Bei einer Moleküllänge von 100 mμ zeigen sie bis zu 50 Rkm, während Kunstfäden aus Zellulosen mit Kettenlängen von 150 mμ nur 15 bis 25 Rkm zeigen. Der Anfangssatz hätte demnach keine Allgemeingültigkeit.

Bei den verstreckten Polyamidfasern nehmen die Netzebenenabstände mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Die erstarrte Schmelze zeigt eine Längsperiodeninterferenz, deren Netzebenenabstand größer ist als bei den verstreckten Fäden. Der Abstand der großen Periode ist unabhängig vom Polymerisationsgrad. Da die Interferenzen mit der Länge der gittergeordneten Bereiche in Zusammenhang stehen, müssen letztere eine ziemlich gleichmäßige Länge haben. In dem vorgeschlagenen Modell dieses Faserbaus ist eine periodische Folge gittergeordneter und gitterungeordneter Bereiche vorhanden. [Danach sind die Ketten doch sehr viel länger, als man sie nach dem Röntgendiagramm schätzen kann.]

Es ist wahrscheinlich, daß auch in den natürlichen Faserstoffen in der Längsrichtung regelmäßige Bereiche größerer Dichte mit solchen geringerer Dichte abwechseln. Bei den natürlichen Zellulosefasern wird die Reißfestigkeit aber noch dadurch erhöht, daß eine Zusammenfassung der Grundfibrillen zu Fibrillenbündeln und deren wendelförmiger Einbau in Lamellen mit gegenläufiger Anordnung der Faserbündel hinzukommt. R. E. Lg.

Ott, H.-Würzburg, **Röntgenuntersuchungen an normalen primären Alkoholen mit langen Kohlenstoffketten.** (Z. physik. Chem. **193**, 218, 1944.)

Die opalisierende Trübung, welche sich nach einiger Zeit im glasig erstarrten Dodezyl-, Tetradezyl- oder Hexadezyl-Alkohol zeigt, ist nach dem Röntgendiagramm nicht auf ein Kristallinwerden zurückzuführen, sondern auf innere Spannungen und Inhomogenitäten, die mit der starken Schrumpfung dieses glasigen Zustandes in Zusammenhang stehen. Später stellen sich mikroskopisch erkennbare Risse und Hohlräume ein. Erst später, besonders bei weiterer Abkühlung, wenn die Masse ganz weiß wird, erscheinen Kristallite. Die vorher wie Wachs schneidbare Masse wird jetzt irreversibel hart.

Im glasigen Zustand suchen die langgestreckten, rotierenden Doppelmoleküle sich wie runde Bleistifte parallel aneinanderzulegen und zu ebenen, äquidistant übereinanderstehenden Molekülschichten auszurichten. Jedoch ist diese Anordnung sehr gestört. — Auf Grenzschichten gegossene Alkoholfilme besitzen im glasigen wie im kristallisierten Zustand genau eingerichtete, übereinandergestellte Molekülschichten von großer Zahl, die eine Menge scharfer Reflexe in einem genau meßbaren Schichtabstand liefern. Aus Mischungen homologer Alkohole ergeben sich je nach dem Mischungsverhältnis zu errechnende Abstände. Die Kristallisationstemperatur ist bei ihnen herabgesetzt, der glasige Zustand also haltbarer. R. E. Lg.

Jaeger, H.-Zürich, **Über Doppelbrechung des Bindegewebes des menschlichen Organismus.** (Schweiz. med. Wschr. **74**, 503, 1944.)

Unterscheidung der Form- und Eigendoppelbrechung der kollagenen Fasern im polarisierten Licht nach dem Imbibitionsverfahren. Es war seit W. J. Schmidt und A. Küntzel bekannt, daß die natürliche Faser positive Form- und Eigendoppelbrechung besitzt und daß ihre Gerbung mit Tannin oder Sumasch den optischen Charakter umkehrt. Das gilt nach den vorliegenden Versuchen auch für die Formol-Fixierung für die Eigendoppelbrechung. Sie wird negativ. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung

Frey-Wyssling, A., **Formdoppelbrechung.** (Helv. physica Acta **16**, 437, 1943.)

Beim Übergang von submikroskopischen (mizellaren) zu mikroskopischen (molekularen) Körpern äußert sich die neben der Eigendoppelbrechung der Mizelle bzw. Molekeln zu unterscheidende Formdoppelbrechung nicht mehr in der von O. Wiener erkannten Abhängigkeit nach einer hyperbolischen Minimumkurve, sondern gemäß einer von G. J. Sadron entwickelten Formel für Strömungsdoppelbrechung rotationssymmetrischer Molekeln nach einer in erster Näherung als Gerade zu beschreibenden Abhängigkeit; ferner ist die Formdoppelbrechung des Wienerschen Zylindermischkörpers positiv und des Schichtenmischkörpers negativ, während sich die beiden Sadronschen Mischkörper umgekehrt verhalten. Nach D. Vermaas sollen sich an gedehnten Nitrozellulosegelen beide Gesetzmäßigkeiten überlagern und noch einen Rest von sogenannter Adsorptionsdoppelbrechung übriglassen. Zwar führt die Annahme eines Molekular- statt Mizellargerüstes zu keinem Widerspruch; aber wenn beide Dispersionstypen vorliegen, so wird der Fall von keiner der beiden Theorien vollständig erfaßt. Eine zusätzliche gerichtete Adsorption scheint nur berechtigt, wenn eine Verseifung von Nitroestergruppen sicher ausgeschlossen werden kann. Berücksichtigt werden müssen die behandelten Verhältnisse bei der Doppelbrechung von Gelen, deren fester Anteil kein Mizellar-, sondern ein Molekulargerüst darstellt; nur wenn sich experimentell der aufsteigende Hyperbelast nachweisen läßt, ist damit die Wienersche Doppelbrechung erwiesen. —r.

IV. Methoden, Apparate und Analyse

Schulz, G. V.-Rostock, **Vergleichende Betrachtungen über osmotische Messungen und solche mit der Gleichgewichtsultrazentrifuge an Nitrozellulosen.** (J. makromol. Chem. [3] **1**, 146, 1944.)

Zwischen den Molekulargewichten 5000 bis 350 000 geben Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten Nitrozellulosen gute Übereinstimmung nach der osmotischen und nach der Endgruppenmethode. Bis 400 000 läßt sich ferner eine lineare Beziehung zwischen Molekulargewichts- und Staudingers Viskositätszahl feststellen. Molekulargewichtsbestimmungen mit der Gleichgewichtsultrazentrifuge im Vergleich mit Viskositätsmessungen von H. Mosimann (Helv. chim. Acta **26**, 369, 1943) bestätigen bei geringerer Genauigkeit die mit dem osmotischen Verfahren erhaltenen Ergebnisse.
R. E. Lg.

Staudinger, H., und I. Haenel-Immendörfer-Freiburg i. Br., **Molekulargewichtsbestimmung an Glykogen durch Anwendung des Rayleighschen Gesetzes.** (J. makromol. Chem. [3] **1**, 185, 1944.)

Das Glykogen wird als kugelförmig angenommen und das einzelne Kolloidteilchen als gleich dem Makromolekül gesetzt. Die Glykogenmoleküle verschiedenen Molekulargewichts lassen sich durch Bestimmung des Streulichts (mit dem Zeissschen Stufenphotometer) unterscheiden. Die Trübung der Glykogenlösung ist stark abhängig vom Lösungsmittel. Destilliertes Wasser gibt keine reproduzierbaren Werte und zeigt keine klare Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Geeignet ist eine 15proz. $MgCl_2$-Lösung.
R. E. Lg.

Stuart, H. A.-Dresden, **Modellversuche an Fadenmolekülen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 67, 1944.)

Ketten von Glasperlen von 2 bis 4 mm Durchmesser in einer Wanne, die mit 40 bis 100 Hüben in der Sekunde und 0,5 bis 1,5 mm Amplitude geschüttelt wird. Drei bis fünf der Kettenglieder liegen übereinander. Hiervon werden Kinoaufnahmen gemacht. Die Anlagerung von Lösemittelmolekülen wird ersetzt durch Klebekräfte zwischen den Kugeln der Ketten und umgebenden losen Glasperlen oder durch Zusammenbinden einiger Ketten. Mit der Länge der Ketten wechselt das Verhalten beim Schütteln. „Die Modellversuche zeigen ferner anschaulich, daß Fadenmoleküle keineswegs festgeballte Knäuel, sondern äußerst lose Gebilde darstellen." „Es gibt keine physikalische Erfahrung, die mit dem Bilde statistisch geknickter Molekülformen von kürzerer oder längerer Lebensdauer im Widerspruch stünde, wohl aber sind viele Tatsachen mit dem Stäbchen- und Glasfadenmodell unvereinbar.
R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin

Krogh, A., **Der Austausch von Ionen zwischen Zellen und extrazellulärer Flüssigkeit. I.** (Acta physiol. scand. **6**, 203, 1943.)

Der Austritt von K aus den Zellen in K-freie Tyrode-Lösung und der Übertritt von Na aus dieser in die Zelle erfordert Energie, die dem nichtoxydativen Abbau von Kohlehydraten zugeschrieben wird. Außerdem ist eine intermediäre Bindung dieser Ionen in die Zellmembran wahrscheinlich.
R. E. Lg.

Holdheide, W.-Tharandt, **Rindenanatomische Untersuchungen.** (Forstwirtsch. Zbl., Tharandt. Forstl. Jb. **1944**, 43.)

Wichtigste Bestandteile sind die Siebröhren (Laubhölzer) bzw. Siebfasern (Nadelhölzer), die der Beförderung des Assimilatstroms dienen, der dem Saftstrom im Holz entgegengesetzt stammabwärts verläuft. Sie sind meist nicht länger als 2 Jahre tätig und kollabieren dann.

Auch in der Rinde bilden sich Jahresringe aus, wobei sich meist Früh- und Spätbast unterscheiden läßt, wie Früh- und Spätholz des Stammes. Für den Frühbast sind immer die Siebröhren bestimmend, die ihn ausschließlich oder zusammen mit Parenchymzellen aufbauen. Sie sind immer größer als im Spätbast.
R. E. Lg.

Jordan, P., **Zum Problem der Eiweiß-Autokatalyse.** (Naturwiss. **32**, 20, 1944.)

Von den beiden Arten der Verdoppelungen wird die erste behandelt: Die Masseverdoppelung, nicht die spätere Halbierung. Das vermehrungsfähige Molekül besteht aus Teilstücken μ_1, μ_2, μ_3 ..., deren jedes die Fähigkeit hat, eine Anziehung auf ein ihm gleiches auszuüben. Die früheren Zweifel, ob bei einem Eiweißmolekül entsprechende Resonanzanziehungen vorhanden sein könnten, hat Jordan fallen lassen, nachdem ihm bekannt wurde; daß A. Eucken in vielen Kristallen organischer Verbindungen thermisch rotierende Radikale nachgewiesen hat. Hat das Molekülstück μ_1 eine Anzahl thermisch rotierender Gruppen, deren Rotationen sich gegenseitig beeinflussen, und tragen die rotierenden Gruppen elektrische Ladungen, so kann quantenmechanische Resonanzanziehung eintreten. Auch Friedrich-Freska hat eine Anziehung angenommen, um die Paarung der Chromosomen zu erklären. Jedoch sucht er sie in statischen Dipolmomenten, wie sie durch die Ladungsverteilung in einem aus Eiweiß und Nukleinsäure gebildeten starren Molekülgerüst entstehen. Hiergegen werden Bedenken erhoben. Die auf einer dynamischen Dipolwechselwirkung beruhende Anziehung würde auch die Chromosomenpaarung besser erklären.

Der Baustein μ_1 muß schon ein ziemlich großer Komplex sein. So wird sich ein Gen in einer eiweißfrei ernährten Pflanze in zwei Stufen entwickeln: Erst μ_1, μ_2 ..., dann u. Auf Grund serologischer Reaktionen kann man annehmen, daß die Globuline des Serums μ_1 entsprechen. Dagegen sind die Albumine als niedere Proteine erst Bausteine für μ_1. Die Bildung von μ_1 wird im Anschluß an die Nukleinsäure-Theorie von Casparsson gedeutet. Die zweite Stufe der Gen-(u-)Bildung ist grundsätzlich davon zu trennen. Aber auch hier könnte nach Casparsson die Nukleinsäure in die Autokatalyse eingreifen, wenn nicht die Azetylierungsversuche von Schramm an Virusmolekülen dagegen sprechen würden. Es ist auch unwahrscheinlich, daß aus einem einzigen Nukleinsäuremolekül viele verschiedene Schablonen nach Friedrich-Freska entstehen können. Ferner wird die Northropsche angeblich autokatalytische Fermentsynthese hiergegen angeführt [obgleich von anderer Seite die Berechtigung dieser Bezeichnung angezweifelt worden ist].

Da die Sphäro-Proteine (die hiernach übrigens keine Kugelgestalt zu haben brauchen) im Gegensatz zu den polydispersen Ketteneiweißen alle gleiche Molekülgröße haben, wird ihnen eine Entstehung durch Knäuelung von Ketteneiweißen abgestritten. „Eine Umlagerung einer Polypeptidkette in ein größeres Sphäroproteinmolekül kommt niemals vor.

Die umgekehrte Umlagerung bedeutet eine nicht mehr rückgängig zu machende Denaturierung." — Da in der Schablonentheorie der Antikörperbildung von Pauling die Knäuelung von Ketten eine Rolle spielt, wird diese Theorie abgelehnt. „Verwirft man aber die Schablonentheorie, so verbleibt keine andere Möglichkeit als die, daß man die Antikörperbildung auf einen autokatalytischen Vermehrungsvorgang zurückführt." R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung

e) Färberei.

Dittmar, F., **Über Anfärbereaktionen zur Erkennung der Quellfestausrüstung von regenerierten Zellulosefasern.** (Melliands Textilber. **25**, 205, 1944.)

Es kam darauf an, die Verminderung des Quellungsvermögens der Zellulosefaser nach Formalisierung nicht nur an einer kleinen Fläche, sondern über die ganze Stückbreite festzustellen. Dazu eignet sich die Anfärbung besonders mit substantiven Farbstoffen, z. B. Siriuslichtblau B. Um die Kontraste zu erhöhen, wird die anzufärbende Faser mit einem Quellmittel vorbehandelt, z. B. $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $Ca(CNS)_2$ oder Cuoxam. Am besten bewährt hat sich aber 8proz. NaOH. Quellung und Anfärbung läßt sich gleichzeitig vornehmen. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Huber, B.-Tharandt, **Die Deckung des Gerbstoffbedarfs im Kriege.** (Forstwirtsch. Zbl., Tharandt. Forstl. Jb. **1944**, 40.)

Neben einer rein forstwirtschaftlichen Beratung für den Eichenschälwald wird auf die mit Grassmann-Dresden durchgeführten Arbeiten aufmerksam gemacht, nach denen es gelingt, den Gerbstoffextrakt aus verborkten Rinden fast zu verdoppeln, wenn man vorher eine gelinde Sulfitierung vornimmt. Der in unlösliche Form übergegangene Gerbstoffanteil wird dadurch wieder wasserlöslich. Besonders günstig ist es auch, jene Enzyme, welche eine ungünstige Veränderung der Phlobaphene herbeiführen, durch Wärme oder Gifte zu vernichten. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Schwabe, K., **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Sulfitablauge.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabrikat. **1944**, 115.)

Eine möglichst wirtschaftliche Konzentrierung ist die wesentlichste Voraussetzung für die Verwertung der Sulfitablauge im großen Stil. In Deutschland wird fast nur mit Vakuumverdampfern bei niederer Temperatur gearbeitet. Neuere Verfahren benützen höhere Temperatur. Beim Ramén-Verfahren werden sogar Rauchgase von 1000° C ausgenutzt.

Sowohl das Braunwerden als auch die Viskositätserhöhung deuten darauf hin, daß beim Erhitzen eine Vergrößerung des Molekulargewichts eintritt, die wohl auf eine Polymerisation zurückzuführen ist. Auch beim Ausfrierverfahren sind physikalisch-chemische Änderungen zu erwarten, die auf die Verwendbarkeit der Ablauge von Einfluß sind. R. E. Lg.

Wultsch, F.-Niklasdorf, **Studien über die Polymerisationsgrad-Abnahme der Zellulose während der Sulfitzellstoffkochung.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabrikat. **1944**, 128.)

Dieser Abbau setzt hauptsächlich bei Beginn der Defibration ein. — Die Abnahme von Polymerisationsgrad und Festigkeit laufen nicht immer parallel, weil auch der Anteil an Hemizellulose von Bedeutung ist. — Die Temperatur bei der Kochung beeinflußt den Abbau des Zellulosemoleküls viel stärker als die Reaktionsdauer und die Kochsäurekonzentration. R. E. Lg.

Jayme, G., **Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen.** (Papierfabr. Wbl. Papierfabr. **1944**, 187.)

Das Quellungsvermögen der Zellstoffe ist maßgebend für eine Reihe von technischen Eigenschaften. So vermindert sich der Mahlungsgrad (nach O. Kress 1931), wenn man die Mahlung in Flüssigkeiten vornimmt, die weniger quellend wirken als Wasser. Deshalb ist auch die Bestimmung des Quellungsvermögens einer Zellstoffart wichtig. An Stelle seines Dioxan-Verfahrens empfiehlt Jayme jetzt die Mikroschleudermethode, die von einer Fachgruppe für Zelluloseregeneratfasern ausgearbeitet worden war, auch für Zellstoffe. Notwendig ist, daß der Zellstoff in einfaseriger splitterfreier Suspension vorliegt. Man erfaßt damit bei einer Genauigkeit von 1,2 Proz. auch die Verminderung des Quellungsvermögens in Wasser nach der durch Trocknung oder Erhitzung hervorgebrachten irreversiblen Verhornung, die Quellungsvermehrung durch die Bleiche, durch Verlängerung der Wassereinwirkung usw. R. E. Lg.

Stroink, J. B. A., H. J. Bendel und D. A. Beerens, **Studien zur Flockenbastfrage I.** (Melliands Textilber. **25**, 181, 1944.)

Die zu gummiartigen Verklebungen führenden Inkrusten lassen sich mit diastatischen Fermenten entfernen. Bei Verwendung von Pankreasdiastase, die etwas proteolytisches Ferment enthält, kann man durch schwache nachträgliche Alkalisierung mit NH_3 auch die Eiweiße lösen. Dadurch wird dann die gefährliche Chloraminbildung bei saurer Chlorierung vermieden. R. E. Lg.

Nilsson, T. N., und J. Bergwall, **Bestimmung der Fettdichtigkeit des Papiers.** (Svensk Pappers-Tidn. **46**, 441, 1943.)

Unter regelbarem Druck wird Öl in Papier hinein- und durchgepreßt. Beide Mengen werden gewichtsmäßig bestimmt. Da die Eigenschaften des Öls durch Aufnahme von Alaun aus der Papierleimung verändert werden, kann es nicht wiederholt verwendet werden. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Wagner, H.-Stuttgart, **Über Viskosität und Stabilität anstrichtechnischer Emulsionen. III.** (Lack-Farben-Z. **1944**, 84.)

Wenn auch die bei Emulsionen auftretenden Sedimentationen durch die Stokessche Formel nicht erfaßt werden, so lassen sich aus dieser doch wichtige Gesichtspunkte für das praktische Arbeiten ableiten. In allen Fällen ist auf eine Verringerung des Teilchenradius, einen Ausgleich der spezifischen Gewichte von Emulgat und Dispersionsmittel und möglichst eine Erhöhung der Viskosität des letzteren anzustreben.

Der Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Viskosität ist nicht eindeutig feststellbar, weil die Messung der Teilchengröße durch die ausgesprochene Heterodispersität der Versuchsemulsionen und besonders durch die ständige Form- und Größenänderung fast unmöglich gemacht wird.

Im Rahmen normaler Dispergierung ist Viskositätserhöhung gleichbedeutend mit Stabilitätserhöhung. Da die Viskosität im wesentlichen Funktion des Dispersionsmittels ist, Sedimentierung oder Auf-

rahmung also bei hoher Viskosität schwieriger erfolgt, ist es vorteilhaft, zu hochviskosen Leimen zu greifen bzw. deren Konzentration so hoch zu halten, wie dieses vom Gesichtspunkt der Streichbarkeit, der Filmreversibilität und der Wirtschaftlichkeit zulässig ist. Der Wert des Quelltons als Viskositätserhöher wird durch seine Thixotropie noch erhöht. Ist aus irgendeinem Grunde die Viskositätserhöhung des Dispersionsmittels nicht möglich, so ist zu versuchen, die spezifischen Gewichte einander anzugleichen. Dabei ist eine schädliche Erhöhung des Dampfdrucks durch Wahl geeigneter Lösemittel zu vermeiden, da sonst die Stabilität vermindert wird. R. E. Lg.

Fleischmann, G., **Eine neue, osmotisch wirksame Salbengrundlage.** (Dermatolog. Wschr. **116**, 345, 1943.)

Ein von der I. G. hergestelltes Gemisch von Kondensations- und Polymerisationsprodukten des Äthylenoxyds mit 7 Proz. Wasser. Die salbenartige, amorphe, leicht verstreichbare Masse hat vor wasserlöslichen Zellulosederivaten den Vorteil, daß sie nicht wie diese austrocknet, sondern ölig bleibt. Mit Wasser und Alkohol läßt sie sich in jedem Verhältnis mischen. Sie löst Kampfer, Anästhesin usw. Reizwirkung auf die Haut fehlt. Oberflächliche nässende Dermatosen werden gut beeinflußt. Dagegen ist sie wegen ihres Mangels an Dialysiervermögen unwirksam auf tieferliegende Dermatosen. Sie wirkt durch Wasserentziehung adstringierend und verhindert dadurch auch das Tiefergreifen der zugesetzten anderen Arzneimittel. Die bei mehrtägiger Einwirkung auftretende zu große Austrocknung läßt sich durch Zusatz von 10 Proz. Lanolin vermeiden. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Bavendamm, W.-Tharandt, **Fortschritte der Holzkonservierung.** (Forstwirtsch. Zbl., Tharandt. Forstl. Jb. **1944**, 47.)

Hinweis auf Tropenhölzer, die so widerstandsfähig sind, daß sie ohne Imprägnierung als Schwellenhölzer verwandt werden können. Das Klötzchenverfahren der Prüfung der künstlichen Holzkonservierungsmittel wird so ausgestaltet, daß die Ergebnisse zahlenmäßig dargestellt werden können.

Sein Schüler Rau hat Untersuchungen angestellt über das Aufnahme- und Eindringungsvermögen dieser Mittel in Holz. Beim Fluornatrium dient Alizarin-Zirkon als Reagens. Das wässerige Basilit UA dringt am raschesten in die Kiefer, dann in Fichte und Eiche, am langsamsten in die Buche ein. Je nasser das Holz ist, um so rascher erfolgt das Eindringen. Gegensätzlich dazu verhalten sich die öligen und ölartigen Mittel, z. B. Xylamon, das in Buchenholz besser als in andere Holzarten eindringt. [Beim Öl ist, im Gegensatz zur wässerigen Lösung, der Einzug rein kapillar.] R. E. Lg.

Steurer, E., und K. Heß-Dahlem, **Über die Vorgänge bei der Verformung und dem mechanochemischen Abbau hochpolymerer Stoffe durch Schwingmahlung.** (Z. physik. Chem. **193**, 248, 1944.)

Die Schwingungsenergie, welche die vom Schwingungsmahlvorgang mechanisch beanspruchten Makromoleküle aufnehmen, führt zu Deformationsschwingungen und gelegentlich auch zu Rotationsschwingungen der Kettenglieder. Die Aufnahme der Schwingungsenergie kann oberhalb des Gebietes, wo die Trennungsarbeit für die zwischenmolekularen Kräfte die Trennungsarbeit einer Hauptvalenzbindung übersteigt, so groß werden, daß durch Energiehäufung tatsächlich Spaltung einer Hauptvalenzbindung erfolgt. Der Unterschied gegenüber einer thermischen Beanspruchung liegt in der unterschiedlichen Energieverteilung während der Reaktion: Mechanische Beanspruchung führt zu Schwingung und Zerfall weniger Moleküle, ohne daß ein Energieaustausch mit den Makromolekülen erfolgt. Bei der thermischen Beanspruchung sind dagegen alle Moleküle gewissermaßen miteinander verkoppelt.

Die Kettenglieder der Makromoleküle besitzen eine große Beweglichkeit. Eine solche der Gesamtmoleküle kann dabei fehlen. Die Beweglichkeit der Kettenglieder ist Voraussetzung für die Gitterdeformation bei der Schwingmahlung. Für die Valenzspaltung ist dagegen die ortsfeste Lage der Gesamtmoleküle die Voraussetzung. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Husemann, E.-Freiburg i. B., **Übermikroskopische Untersuchungen an hydrolytisch abgebauten Fasern.** (J. makromol. Chem. **1**, 16, 1943.)

Auch für die Elektronenmikroskopie bewährt sich das Verfahren von M. Staudinger (1942), die Fasern erst mit nicht quellenden Mitteln abzubauen und dann nach Anfeuchtung mit Wasser zwischen zwei Gläschen zu zerquetschen. Der Abbau muß hier aber weiter als für die Lichtmikroskopie gehen, bis zum Polymerisationsgrad unter 200.

Die bei Baumwolle und Ramie auftretenden Fibrillen von verschiedener Länge und Dicke (dünnste 6 mμ an der Grenze der Auflösbarkeit) sind wahrscheinlich zufällig zusammenhängende Einzelmoleküle. Von einer Hautsubstanz zeigt sich keine Andeutung. Seide zerfällt nach kurzer Säurevorbehandlung in Fibrillen, die kontrastreicher sind als die der Zellulosefasern. Hydrolysierte Wolle gibt Spindeln von ähnlicher Größe. Eine Lamellenstruktur ist angedeutet. — Zellwollen geben dickere Fibrillen. Am Rande gehen sie meist in eine homogene Schicht über. Bei längerem Abbau entsteht eine strukturlose Masse. Da die Bausteine kürzer waren und die Ausfällung außerordentlich viel rascher erfolgt als bei den natürlichen Fasern, mußte die Ordnung unvollkommener bleiben. Die nicht aus einer Lösung gefällten, sondern im geschmolzenen Zustand verschmolzenen Polyamidfasern zerfallen nach kurzem hydrolytischem Abbau in Fibrillen, die denen der Wolle ähneln. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Matthes, A.-Wolfen, **Grundlagen einer viskosimetrischen Polymerisationsbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung.** (J. makromol. Chem. **1**, 245, 1943.)

Das osmotische Verfahren der Bestimmung der Teilchengröße schaltete bei Perlon L aus, weil die bis jetzt bekannten Lösemittel sich für osmotische Messungen wenig eigneten. Da die höheren Polymere sich auch der Viskositätsbestimmung entziehen, wurden niedere benützt, weil die Hoffnung besteht, daraus Extrapolationen für die technischen Produkte abzuleiten. Die Depolymerisation wurde mit 40proz. H_2SO_4 vorgenommen.

Wahrscheinlich handelt es sich um unverzweigte, aber stärker geknäuelte Fadenmoleküle. Ihr Verknäuelungsgrad kann mit dem Lösemittel wechseln. E. R. Lg.

Bücherbesprechungen.

Grundriß der Kunststofftechnologie. Von R. Houwink. X, 222 Seiten, mit 1 Tafel und 143 Abbildungen. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis brosch. RM 9.—, geb. RM 10.—.

Neben dem zweibändigen Werk „Chemie und Technologie der Kunststoffe" hat R. Houwink nun auch einen Grundriß der Kunststofftechnologie herausgebracht, der es sich zur Aufgabe macht, in die so überaus komplizierten Eigenschaften der organischen Kunststoffe einzuführen, die Messung dieser Eigenschaften zu entwickeln und die Verarbeitung der Kunststoffe kurz zu schildern. Damit wird er ohne Zweifel einem Bedürfnis gerecht; denn tatsächlich fehlt es an einem grundlegenden Buch, in dem alle in Prüfung und Verarbeitung auftretenden Fragen zusammenfassend so behandelt werden, daß auch die weniger Eingeweihten folgen können. Das Buch ist deswegen besonders wertvoll, weil es durch zahlreiche Bilder, Kurven und Tabellen den Text reichlich und vorteilhaft illustriert.

Nach einem kurzen Absatz, der sich mit der wirtschaftlichen Bedeutung der Kunststoffe beschäftigt, schildert der Verfasser in einem 2. Kapitel das chemische Aufbauprinzip der Kunststoffe und versäumt hierbei nicht, selbst auf kompliziertere Zusammenhänge wie die molekulare Inhomogenität und dergleichen mehr einzugehen. Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit den verschiedenen Bindungsmechanismen in hochmolekularen Stoffen, worauf dann im 4. Kapitel hieraus das grundsätzliche, mechanische und physikalisch-kolloidchemische Verhalten der Hochmolekularen abgeleitet wird. Diese mehr wissenschaftlich orientierten Abschnitte werden mit dem 5. Kapitel, das die Prüfung der Eigenschaftswerte organischer Kunststoffe behandelt, abgeschlossen. Mit dem 6. Kapitel beginnt der speziellere Teil des Buches, der mit allgemeinen Ausführungen über die Verarbeitung der Kunststoffe eingeleitet wird. Darauf werden im 7. und 8. Kapitel die Kunstharze auf der Grundlage von Phenol, Anilin, Harnstoff und Karbamiden ausführlich behandelt. Das 9. Kapitel beschäftigt sich mit den Äthanoiden (Polyvinylazetat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylkarbazol, Polyakrylate und dergleichen mehr). Das 10. und 11. Kapitel sind den wichtigsten natürlichen Hochmolekularen, nämlich der Zellulose sowie ihren Derivaten und den Proteinen gewidmet. Im 11. Kapitel wird aber auch — leider ein wenig kurz — auf die den Proteinen in gewisser Weise verwandten Polyamide eingegangen. Das 12. und 13. Kapitel behandelt die Chemie und Physik sowie die Verarbeitung des Naturkautschuks und der sich von ihm ableitenden Kunststoffe sowie die synthetischen Kautschuke von der Art der Polymerisate aus Butadien, Vinylzyanid, Chloropren, Isobutylen usw. Ein Kapitel über Kunststoffe aus Karbonsäuren und Naturharzen beschließt das Buch, in dem auf gedrängtem Raum eine Fülle von wesentlichen Dingen behandelt ist. Eine Tabelle, die dem Buch beigegeben ist, gibt eine umfassende Übersicht der Herstellung der Ausgangsprodukte für die wichtigsten Kunststoffe.

Das Werk kann jedem, der einen Einblick in die Kunststoffmaterie gewinnen möchte, wärmstens empfohlen werden. Es wird aber auch vorteilhaft allen denen dienen, die sich über irgendeine Frage auf dem Kunststoffgebiet einen vorläufigen Rat holen wollen.

W. Scheele (Wuppertal).

Kolloidchemisches Taschenbuch. Herausgegeben von Dr. Alfred Kuhn. 2. Auflage. 448 Seiten, mit 138 Abbildungen. (Leipzig 1944, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 20.85.

Das Kolloidchemische Taschenbuch war längere Zeit im Handel nicht zu haben, was sicherlich von vielen als sehr mißlich empfunden worden ist, zumal die Buchliteratur auf dem Gebiete der Kolloidchemie, sofern es sich um mehr einführende Werke handelt, zur Zeit relativ spärlich ist. So wird denn jeder die 2. Auflage des Kolloidchemischen Taschenbuches, an dem eine Reihe ausgezeichneter Kenner der Materie, wie R. Auerbach, D. Beischer, H. Brintzinger, A. v. Buzágh, H. Gessner, U. Hofmann, H. Kiessig, O. Kratky, A. Küntzel, A. Kuhn, B. Merk, Wo. Ostwald, H. Pallmann, K. O. Pedersen, W. Philippoff, J. Reitstötter, H. Staudinger, G. Weitbrecht, G. Wiegner, A. Winkel, H. Zahn, H. Zocher mitgearbeitet hat, lebhaft begrüßen. Obwohl nur ein Taschenbuch, kann es wegen der außerordentlich klaren und auf den Grundtatsachen aufbauenden Darstellung, durch die die einzelnen Abschnitte sich auszeichnen, bis zu einem gewissen Grade auch ein Lehrbuch ersetzen, zumal die Grunderscheinungen der Kolloidchemie, dem derzeitigen Stand unseres Wissens auf diesem Gebiete entsprechend, erschöpfend behandelt werden. Da auch in methodischer Hinsicht vieles in dem Buche zu finden ist, so z. B. über die Möglichkeiten der Messung der Viskosität, der Ausführung der Dialyse, der Messung der Quellung von Kolloiden, der Ausführung ultramikroskopischer Untersuchungen und dergleichen mehr, wird sein Wert noch erhöht. Die Angabe einschlägiger Literatur am Ende jeden Abschnittes ermöglicht dem Leser, jederzeit auch in ein detailliertes Studium der jeweils behandelten Fragen einzutreten. Alles in allem wird das Buch, besonders infolge Mangels an geeigneten modernen Lehrbüchern, von großem Nutzen sein. W. Scheele (Wuppertal).

Kunststoffe. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch an technischen Lehranstalten. Im Auftrage des Fachausschusses für Kunst- und Preßstoffe des VDI. im NSBDT., herausgegeben von Dr. Franz Pabst und Prof. Dr. Richard Vieweg. 2., verbesserte und ergänzte Auflage. 8°. 104 Seiten, mit 52 Abbildungen und 20 Zahlentafeln. (Berlin 1943, VDI.-Verlag.) Preis brosch. RM 3.—, für VDI.-Mitglieder RM 2.70.

Gegenüber der ersten Auflage [vgl. Kolloid-Z. 87, 326 (1939)] bringt die nunmehr trotz Kriegszeit erscheinende 2. Auflage bei Beibehaltung des grundsätzlichen Aufbaues Berichte über die gesamten Fortschritte, die in der Zwischenzeit bekannt geworden sind. Besonders beachtenswert sind die neuen Begriffserklärungen und Bezeichnungen. Die Verfasser verfolgen mit diesem kurzen Leitfaden keine wissenschaftlichen Belange. Sie wollen dem Techniker ein brauchbarer Wegweiser sein. Daher werden die Normungen eingehend gebracht. Von diesem Gesichtspunkt gesehen, wird auch die 2. Auflage, die allen Praktikern wärmstens empfohlen werden kann, ihren Weg gehen. J. Reitstötter (Berlin).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August/September 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch A. Lottermoser und H. Erbring:

v. Nitzsch, Dr., Dozent, Staatliche Versuchs- und Forschungsanstalt für Bodenkunde und Pflanzenbau Dresden, Forschungsstelle für Bodenbearbeitung, Pillnitz/Elbe, Schloßstraße 3.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. Wilh. Koesters, Direktor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin, erhielt den Titel Professor verliehen.

Clausthal. Prof. Dr. W. Oelsen-Münster ist der Lehrauftrag erteilt worden, an der Bergakademie Clausthal über ausgewählte Kapitel der Metallurgie zu lesen.

Danzig. Prof. Dr. Walter Kossel, Inhaber des Lehrstuhls für experimentelle Physik, erhielt die Planck-Medaille für 1944.

Göttingen. Prof. A. Eucken beging am 3. Juli seinen 60. Geburtstag.

Graz. Dr. Friedr. Hecht, Dozent an der Technischen Hochschule Graz, wurde zum a. o. Prof. für anorganische und physikalische Chemie ernannt.

Köln. Direktor Dr. Otto Bayer-Leverkusen wurde zum Honorarprofessor der Universität Köln ernannt.

Königsberg. Dr. Ernst Reichenberger, Dozent für theoretische Physik an der Universität Königsberg, wurde zum apl. Professor daselbst ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

Leipzig. Dr. Friedr. Hund, o. Professor der mathematischen Physik an der Universität Leipzig, wurde zum o. Professor für theoretische Physik daselbst ernannt.

Leipzig-Möckern. Dr. Gustav Fingerlin, Direktor der Landwirtschaftlichen Versuchsstation und Honorarprofessor für Agrikulturchemie an der Universität Leipzig, starb im Alter von 68 Jahren.

Leoben. Dr. Erich Schwarz von Bergkampf ist zum ordentlichen Professor unter Übertragung des Lehrstuhls für allgemeine Chemie und Hüttenchemie ernannt worden.

Prag. Dr. Werner Kluge, o. Professor für technische Physik an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, wurde zugleich zum Honorarprofessor an der Deutschen Karls-Universität Prag ernannt.

Stuttgart. Dr. habil. H. Richter, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, wurde zum Dozenten für das Fach Elektronenoptik an der Technischen Hochschule ernannt.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

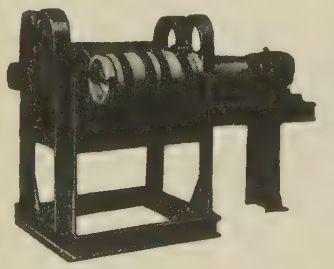
DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

6-Ltr.-Schwingmühle



DRP. und Ausl.Pat.

Noch feiner mahlen! – Bis 1/1000 mm

Viele Mahlgüter werden veredelt, wenn man sie noch feiner mahlt als bisher, wodurch auch die Endprodukte gewinnen. Bis 1/1000 mm (also in nicht mehr fühlbare Feinheiten) zerkleinert die Schwingmühle „Vibratom" mineralische Rohstoffe und chemische Erzeugnisse. Eine Umwälzung auf dem Gebiete der Feinstzerkleinerung. Von vielen Betrieben eingesetzt zur Gütesteigerung ihrer Erzeugnisse

Aufklärende Druckschriften durch die

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR

Soeben erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE
unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER**, Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die wissenschaftlichen Grundlagen eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Amidosulfosäure

Kahlbaum

Reagens zur restlosen Zerstörung von HNO_2 vor dem NO_3' Nachweis

4 BAUMGARTEN, B. 63, I. 1930, S. 1019

Wie alle Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter Reinheit

SCHERING A.G.

FISSAN

Fissan - Wund- und Kinderpuder
Fissan - Schweiß- und Fußpuder
Fissan - Schwefelpuder
Fissan - „Ichthyol" - Puder
Fissan - Körperpuder
*Fissan - Paste
*Fissan - Lebertran - Paste 20 %
*Fissan - Lebertran - Salbe 50 %
*Fissan - Hämorrhoidal - Salbe
*Fissan - Hämorrhoidal - Zäpfchen

*Zeitweise nur beschränkt lieferbar

Fissan - Schwimmfeinseife

Die grünen Zusatzseifenkarten werden von uns bis auf weiteres eingelöst

Höppler-Viskosimeter

Das führende Viskosimeter mit unereichtem Meßbereich (0,01—1000000 cP) und unerreichter Meßgenauigkeit (0,1—0,5 %).
Einfache Handhabung, kurze Meßzeiten, korrekturenfreie hydrodynamische Grundlage

Gebr. Haake
Fabrik wissenschaftlicher Apparate
Anfragen vermittelt:
R. Henker, Dresden N 6, Louisenstr. 14

ARZNEIMITTEL
CHEMIKALIEN
REAGENZIEN

DER CHEMISCHEN FABRIK

E. Merck

WELTBEKANNT DURCH
REINHEIT UND ZUVERLÄSSIGKEIT

Soeben erschien:

Die Welt
der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die Kolloidchemie
Mit besond. Berücksichtigung ihrer Anwendungen

Von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

12., unveränderte Auflage

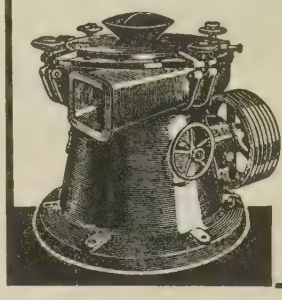
XV, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1944)
Kart. RM 10.80

Dieses Buch ist zweifellos die vorzüglichste Einführung in das ausgedehnte Gebiet der Kolloidchemie, die ihm viele Jünger verdankt. Die Fülle der Ergebnisse und Methoden und die noch größere der Anregungen dieser Wissenschaft, die hier in so packender Weise vor uns ausgebreitet wird, eröffnet dem Leser die kaum geahnte Welt der kolloiden Dimensionen.

Schultze in: ***Ber. über die ges. Biologie***

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

CONDUX-WERK

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Zum sofortigen Eintritt

anorganischer Chemiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie zur Leitung eines Fabriklaboratoriums **gesucht.** Bew. m. Unterl. erb. u. H. G. 527 an Ala, Hamburg 1

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Hautschäden bedeuten
Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall
sie werden verhindert
durch

Praecutan
1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie
in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff,
Dresden und Leipzig

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Zur Verhütung u. Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich das **hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hauteiweiß und milden Oelen, hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in SATINA-Spritzflaschen oder in -Spendern.

Hautschutzpräparate:

SATINA-Creme u. SATINA-Hautmilch
beide mit dem Hautvitamin F

MACK

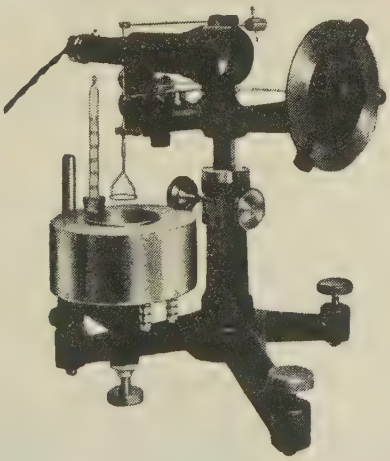
Literatur u. Auskunft durch

Heinrich Mack Nachf., Ulm a. D.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

RUDOLF & CO.

CHEMISCHE FABRIK

ZITTAU+WARNSDORF·SUDETENLAND

Jena^er KPG-Rührwerk

DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse austauschbar

Bitte Druckschriften 6405 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

das hautschonende Reinigungsmittel in Hartstückform

Völlig alkali- und seifefrei, hautsauer mit Gehalt an hautverwandtem Fettungsstoff und Vitamin F für

berufsgefährdete und geschädigte Haut

Markenpflichtig! Zu beziehen durch Apotheken und Drogerien gegen Markenabschnitt „1 Stck. Einheitsseife" der Reichsseifenkarte

ALLEINHERSTELLER:
Cirine-Werke, Chemnitz

Emil Pfaffburg und Berthold Pollack
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie - Laboratorien** unentbehrlich

Versuchsanlage mit Vakuumtrockner

PERIODICAL

BOUND BY HNM